



# Etude structurale des nanotubes de carbone double parois.

Ahmed Ghedjatti

## ► To cite this version:

Ahmed Ghedjatti. Etude structurale des nanotubes de carbone double parois.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. <NNT : 2016PA066051>. <tel-01366671>

**HAL Id: tel-01366671**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01366671>**

Submitted on 15 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**de l'Université PIERRE ET MARIE CURIE**  
**- Paris VI -**

**Spécialité :**  
**Sciences des Matériaux**

**Présentée par**  
**Ahmed Ghedjatti**

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI**

**ÉTUDE STRUCTURALE DES NANOTUBES DE CARBONE**  
**DOUBLE PAROIS**

**Soutenue le 29 janvier 2016**  
**devant le jury composé de :**

S. GIORGIO	Rapporteur
P. PONCHARAL	Rapporteur
R. MARTEL	Examineur
A. SHUKLA	Examineur
L. HENRARD	Examineur
L. MARTY	Examineur
J.-S. LAURET	Invité
A. LOISEAU	Directeur de thèse



# Remerciements

Voici venu le temps des remerciements. C'est un moment important où l'on prend conscience que le travail de thèse s'achève et que beaucoup de gens y ont contribué. L'objectif ici est de n'oublier personne !

Tout d'abord, il est important de spécifier que le travail présenté dans ce manuscrit de thèse est le résultat d'une collaboration entre le Laboratoire d'Étude des Microstructures (LEM) basé à l'Office National d'Études et de Recherche Aérospatiales (ONERA) et le Laboratoire Aimé Cotton (LAC) situé sur le plateau de Saclay. Je tiens à remercier les directeurs de ces deux laboratoires : Alphonse Finel (LEM) et Jean-François Roch (LAC) pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes.

J'adresse également mes remerciements à Suzanne Giorgio et Philippe Poncharal pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit et d'en faire un rapport détaillé et très intéressant. J'exprime également ma sincère gratitude à Laëtitia Marty, Richard Martel et Luc Henrard pour leur participation à mon jury de thèse ainsi qu'à Abhay Shukla qui m'a fait l'honneur de le présider.

Mes plus sincères remerciements vont à Hakim Amara avec qui j'ai partagé mon bureau au LEM et qui m'a épaulé tout au long de ma thèse. Après avoir été le tuteur de mon stage de Master 2, Hakim m'a fait connaître Annick Loiseau qui se révélera être ma directrice de thèse. Sans être mon encadrant officiel, il a su m'encourager dans les moments les plus difficiles et m'apprendre les réalités du métier de chercheur, en gardant toujours cette bonne humeur qui lui est propre. Sans cette patience à mon égard, je ne sais pas si j'aurais pu prétendre au titre de docteur. Merci beaucoup Hakim.

Je remercie bien sûr mes directeurs de thèse Annick Loiseau et Jean-Sébastien Lauret qui m'ont encadré chacun à leur façon durant ces trois années de doctorat. Ils m'ont permis de découvrir le monde de la recherche au cours de discussions très enrichissantes et ont su me guider jusqu'à la soutenance. Je tiens à remercier tout particulièrement Annick pour m'avoir soutenu dans ces longs travaux de recherche en attisant constamment ma curiosité. Même si certains moments ont été difficiles, son sérieux et ses compétences m'ont permis de mener à bien mon travail : elle a su croire en moi pour construire les bases de ma future carrière.

Une des particularités de ma thèse a été d'aborder l'étude structurale des nanotubes de carbone suivant différentes approches, ce qui m'a fait bénéficier de plusieurs collaborations intéressantes.

Ayant effectué une thèse principalement expérimentale, il m'a été confié plusieurs échantillons de nanotubes de carbone. Je tiens donc à remercier tout d'abord Emmanuel Flahaut du CIRIMAT à Toulouse, qui, de par sa grande expérience dans le domaine de la synthèse des nanomatériaux,

m'a permis de travailler avec des échantillons de qualité. J'espère que ce travail lui rendra hommage.

Pour la caractérisation, je voudrais remercier ici le Laboratoire Matériaux et Phénomène Quantique (MPQ) basé à l'université Denis Diderot à Paris pour m'avoir donné accès au microscope électronique de pointe grâce aux journées METSA. Je tiens à remercier tout particulièrement Guillaume Wang pour m'avoir transmis ses connaissances pratiques et permis de prendre en main ce magnifique instrument. Je tiens à remercier également Frédéric Fossard pour m'avoir appris à comprendre comment fonctionnait un microscope électronique en transmission et pour tous ces moments où nous cherchions dans une salle sombre du LEM à repérer des nanotubes intéressants.

Une autre approche a été de comparer nos résultats expérimentaux avec des simulations numériques. Initiée par Hakim Amara, cette approche a pu se réaliser en reprenant des codes travaillés par Yann Magnin au CINaM à Marseille. Je le remercie grandement car sans lui ce travail n'aurait sûrement jamais pu voir le jour.

La dernière approche pour analyser mes échantillons a consisté à les trier et à comprendre leurs spectres optiques. Pour cela, je remercie vivement mon directeur de thèse Jean-Sébastien Lauret pour m'avoir aidé à voir plus clair dans un domaine qui était tout nouveau pour moi. Je tiens à remercier également son doctorant Géraud Delpont pour m'avoir familiarisé avec les salles de chimie et surtout Yann Battie pour m'avoir appris, par sa grande pédagogie, à obtenir des échantillons de tubes triés et propres.

Je voudrais également remercier les membres du LEM pour leur aide et leur gentillesse en commençant par les non-permanents : Mounib qui m'a suivi comme un frère du master jusqu'au début de mon doctorat, Laurent pour m'avoir supporté dans son bureau et pour son amour de la musique, Ouafi le futur grand microscopiste, Luc et Pierre-Louis mes compagnons d'armes pour m'avoir dépanné à de nombreuses reprises et qui sont restés solidaires jusqu'au bout, et puis Gader, Vanessa, Carolina, Maoshuai, Amandine, Léonard, Antoine, Hocine, Juan-Manuel pour leur joie de vivre et leur finesse d'esprit. Je tiens également à remercier les permanents du LEM : Benoît A., Yann, Riccardo, Armelle, Jean-Séb, Benoît D., Mathieu (pour la photocopieuse!), Gilles, Georges pour m'avoir accepté parmi eux et sont toujours restés disponibles pour m'aider quand il le fallait. Je remercie tout particulièrement François Ducastelle pour m'avoir fait profiter de ses innombrables connaissances scientifiques et Ladislav Kubin pour les discussions passionnantes sur le voyage et l'humain.

Ces trois années de thèse ont été pour moi une énorme expérience qui n'auraient jamais pu se réaliser sans l'aide de mes proches. Je tiens en premier lieu à remercier ma famille qui m'a permis chacun à leur façon d'être celui que je suis aujourd'hui et tout particulièrement mon père qui m'a transmis cet amour des sciences, ma mère pour m'avoir gardé auprès d'elle et s'être toujours occupée de moi (j'ai été très gâté il faut le reconnaître) et enfin mon frère Gabriel mon partenaire de toujours. Je voudrais remercier également tous mes amis qui sont aussi une famille pour moi : Tomtom, Marma, Derzmlé, Fabiche, PL, Ibrahim, Naboo, Loulou, Seb, Pierrot, Sido, Jerem, Medhi, Mylène, Loïc et plein d'autres... sans oublier bien entendu Marine, mon soutien inconditionnel durant ce grand projet. Elle m'a donné tellement ces trois dernières années, que c'est un bien maigre hommage que je lui rends ici.

Merci à vous tous !

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Contexte de l'étude . . . . .	6
1.1.1 Nanotubes de carbone . . . . .	6
1.1.1.1 Structure des CNTs . . . . .	6
1.1.1.2 Quelques propriétés des SWNTs . . . . .	9
1.1.2 Nanotube de carbone double parois (DWNTs) . . . . .	14
1.1.2.1 Intérêt de l'étude . . . . .	14
1.1.2.2 Synthèse des DWNTs . . . . .	14
1.1.2.3 Lien structure-propriétés . . . . .	18
1.1.2.4 Applications des DWNTs . . . . .	19
1.2 Méthodes de caractérisation des DWNTs . . . . .	23
1.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . . .	24
1.2.2 Microscopie à effet tunnel (STM) . . . . .	25
1.2.3 Spectroscopie d'absorption optique . . . . .	25
1.2.4 Spectroscopie Raman . . . . .	27
1.2.5 Photoluminescence . . . . .	28
1.3 Conclusion et démarche de recherche . . . . .	30
<b>2 Analyse expérimentale : outils et méthodes</b>	<b>33</b>
2.1 Synthèse et tri des nanotubes de carbone . . . . .	33
2.1.1 Synthèse de l'échantillon étudié . . . . .	33
2.1.2 Tri des nanotubes de carbone . . . . .	34
2.2 Présentation de la Microscopie Électronique en Transmission (MET) . . . . .	36
2.2.1 Microscopie électronique en transmission conventionnelle . . . . .	36
2.2.1.1 Introduction . . . . .	36
2.2.1.2 Principe du MET . . . . .	37
2.2.1.3 Diffraction . . . . .	42
2.2.2 Microscopie électronique haute résolution . . . . .	45
2.2.2.1 Approximation de l'objet de phase faible . . . . .	45
2.2.2.2 Influence du microscope - fonction de transfert . . . . .	46
2.2.2.3 Formation de l'image haute résolution . . . . .	47
2.2.2.4 Microscopes utilisés . . . . .	48
2.2.2.5 Résolution du microscope . . . . .	48
2.2.2.6 Simulation d'images haute résolution . . . . .	51
2.2.3 Applications aux SWNTs . . . . .	54
2.2.3.1 Préparation des échantillons pour le MET . . . . .	54

2.2.3.2	Diffraction d'un nanotube de carbone monoparoi individuel . . .	54
2.2.3.3	Image d'un nanotube . . . . .	56
2.3	Modélisation de l'interaction interparoi . . . . .	61
2.3.1	Introduction . . . . .	61
2.3.2	Les différentes approches . . . . .	63
2.3.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	63
2.3.2.2	Liaisons fortes . . . . .	64
2.3.2.3	Méthode empirique . . . . .	67
2.3.3	Relaxation structurale : méthode Monte Carlo . . . . .	68
2.3.3.1	Introduction et définitions . . . . .	68
2.3.3.2	Ensemble Canonique . . . . .	69
2.3.3.3	Algorithme de Metropolis . . . . .	70
<b>3</b>	<b>Analyse structurale par MET des nanotubes de carbone double parois</b>	<b>71</b>
3.1	Méthode de détermination structurale des DWNTs . . . . .	71
3.1.1	Introduction . . . . .	71
3.1.2	Diamètres . . . . .	75
3.1.3	Hélicités . . . . .	75
3.1.4	Simulation de figure de diffraction . . . . .	80
3.1.5	Simulation d'image . . . . .	82
3.1.6	Séparation des informations structurales entre le tube interne et externe .	83
3.1.7	Discussion de la méthode . . . . .	85
3.1.8	Exemples de détermination structurale de DWNTs . . . . .	89
3.2	Etude statistique par MET des DWNTs . . . . .	90
3.2.1	Statistique en nombre de parois . . . . .	90
3.2.2	Statistique en diamètre . . . . .	94
3.2.3	Statistique en hélicité . . . . .	94
3.3	Discussion . . . . .	98
3.3.1	Analyse des paramètres structuraux . . . . .	98
3.3.2	Comparaison statistique avec la littérature . . . . .	102
3.3.3	Étude des défauts et effet de couplage . . . . .	106
3.3.4	Conclusions . . . . .	109
<b>4</b>	<b>Analyse structurale des DWNTs par simulation numérique</b>	<b>111</b>
4.1	Graphène bicouche . . . . .	111
4.1.1	Étude de l'effet de rotation entre feuillets . . . . .	111
4.1.2	Étude énergétique . . . . .	113
4.2	Relaxation structurale des DWNTs à $T = 0$ K . . . . .	115
4.2.1	Démarche . . . . .	115
4.2.2	Analyse des énergies . . . . .	115
4.2.3	Analyse des distances . . . . .	117
4.2.4	Autres exemples de tubes analysés . . . . .	120
4.2.5	Discussion . . . . .	122
4.3	Relaxation structurale des DWNTs à $T$ finie . . . . .	124
4.3.1	Démarche . . . . .	124
4.3.2	Cas non observés . . . . .	125
4.3.2.1	Premier cas : DWNT (5,5)@(10,10) . . . . .	126
4.3.2.2	Deuxième cas : DWNT (10,0)@(18,0) . . . . .	127

---

4.3.2.3	Troisième cas : DWNT (12,0)@(18,0) . . . . .	131
4.3.3	Discussion . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Analyse des nanotubes triés par MET et absorption optique</b>	<b>137</b>
5.1	Introduction . . . . .	137
5.2	Protocoles expérimentaux . . . . .	138
5.3	Tri en nombre de parois . . . . .	142
5.3.1	Analyse générale en MET et en absorption optique . . . . .	142
5.3.2	Corrélation entre diamètre et énergie de transition . . . . .	144
5.3.3	Analyse des couches de tri en nombre de parois . . . . .	147
5.3.4	Conclusions . . . . .	153
5.4	Tri en diamètre . . . . .	153
5.5	Tri en nature électronique . . . . .	159
5.5.1	Conclusions . . . . .	165
	<b>Conclusion</b>	<b>169</b>





# Introduction générale

C'est en 1959, lors d'un séminaire intitulé "Il y a plein de places en bas", que Richard P. Feynman marque le début d'un engouement en physique qui ne cessera de croître : celui d'observer et d'explorer l'infiniment petit. En prenant comme modèle "le merveilleux système biologique", caractérisé par des activités cellulaires à l'échelle nanométrique, le chercheur donne les prémices de ce qui sera bientôt appelé les nanotechnologies. Autrement dit la manipulation de la matière à l'échelle du milliardième de mètre en vue de créer de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés.

Pour bien saisir le potentiel de cette nouvelle discipline, il faut savoir qu'à l'échelle nanométrique, la matière est régie entièrement par des effets quantiques ce qui modifie littéralement ses propriétés physiques. Ainsi, seulement par une réduction de taille, un matériau peut révéler de nouvelles propriétés physiques, absentes à l'échelle micro ou macroscopique. De plus en plus répandues dans différents marchés industriels, les nanotechnologies servent à améliorer la vitesse des ordinateurs, à créer des médicaments à action génique, de nouveaux catalyseurs chimiques pour la transformation du pétrole ou encore toutes sortes de capteurs, bref, à obtenir des matériaux plus solides, plus légers, plus intelligents et plus durables.

C'est dans ce contexte que les nanotubes ont été officiellement découverts en 1991 au Japon par S. Iijima et font depuis l'objet de recherches intensives en raison de leur exceptionnelles propriétés électriques, mécaniques, optiques et thermiques. Les nanotubes sont définis par une structure tubulaire de diamètre nanométrique, composée exclusivement d'atomes de carbone répartis en nids d'abeille, et constituent le premier matériau à pouvoir être de nature semi-conducteur ou métallique suivant leur structure. La compréhension de ces propriétés progresse chaque année, ce qui permet d'envisager de nouvelles applications potentielles. Ainsi, l'étude des nanotubes de carbone peut aboutir sur le long terme à de nombreuses applications dans les nanotechnologies comme le stockage d'énergie, l'amélioration des matériaux composites ou encore intervenir dans la recherche biomédicale pour la guérison de cellules cancéreuses par exemple.

Afin de mieux connaître l'origine de ces propriétés remarquables, cette thèse s'est intéressée à la structure des nanotubes de carbone et plus particulièrement au couplage existant entre deux parois de nanotubes. Dans ce sens, le nanotube de carbone double paroi (DWNT) représente le cas le plus simple d'étude, étant uniquement composé de deux nanotubes de carbone mono paroi concentriques dont les parois sont séparées par une distance équivalente à la distance entre deux plans de graphite ( $\sim 0,34$  nm). Le couplage entre ces deux parois est caractérisé par des interactions faibles de longue portée de type van der Waals. Même si ces interactions entre parois sont plus faibles que les liaisons covalentes entre deux atomes de carbone d'un même nanotube, ce sont elles qui contribuent principalement à la structure d'un DWNT. Connaître et contrôler ce couplage est indispensable pour comprendre et exploiter les propriétés des DWNTs. En effet, le

couplage peut inverser le caractère électronique de chaque feuillet ou faire apparaître de nouvelles propriétés. Par ailleurs, l'intérêt d'étudier ce type d'interaction est aussi au centre de l'étude des systèmes 2D, dont les différentes couches empilées sont reliées entre elles par des interactions de van der Waals.

Pour comprendre l'origine du couplage entre le tube interne et externe d'un DWNT, il est donc nécessaire de caractériser au mieux sa structure et ce par différentes approches. Pour cela, nous avons utilisé trois principales techniques d'investigation : tout d'abord la microscopie électronique en transmission haute résolution pour observer les nanotubes et pouvoir caractériser entièrement leur structure, ensuite la simulation numérique pour comprendre à l'échelle atomique comment l'interaction de van der Waals pilote les relations d'épitaxie entre les deux parois et enfin la spectroscopie d'absorption pour connaître l'influence du couplage sur les transitions optiques des nanotubes de carbone double parois quand ces derniers sont triés par voie chimique.

### Plan de thèse

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les nanotubes de carbone et plus particulièrement sur les DWNTs, concernant leur structure, leur synthèse, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications. Ce chapitre inclut aussi une revue des différentes techniques de caractérisation des nanotubes de carbones existantes à ce jour, comme la microscopie électronique en transmission, la microscopie à effet tunnel, la spectroscopie d'absorption optique, la spectroscopie Raman et enfin la photoluminescence. La démarche du travail de thèse y est également exposée.

Le chapitre 2 fait l'objet d'une description des différents outils et méthodes développés et utilisés au cours de cette étude. Ainsi, nous décrivons dans un premier temps les méthodes de synthèse et de tri propres à nos échantillons de nanotubes de carbone. Par la suite, nous présentons en détail la technique de microscopie électronique en transmission appliquée aux nanotubes de carbone, en explicitant l'intérêt de travailler à haute résolution. Enfin, nous exposons la méthode de simulation consistant à modéliser l'interaction entre les tubes internes et externes d'un DWNT. Provenant d'un modèle empirique, les différentes simulations sont ensuite intégrées dans un outil de relaxation Monte Carlo dans des ensembles canoniques.

Au cours du chapitre 3, nous décrivons les différents résultats relatifs à l'analyse structurale des nanotubes double parois réalisée par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR). Les nanotubes de carbone double parois dont nous disposons, nous ont été fournis par E. Flahaut (CIRIMAT) qui les synthétise selon une technique de type CVD. Ces échantillons présentent un mélange de nanotubes double et mon paroi de différentes structures dont l'étude a nécessité une analyse statistique. Celle-ci a mis en oeuvre une méthode de détermination structurale qui a été développée au cours de la thèse et qui implique plusieurs étapes, détaillées dans le chapitre. Nous montrons comment cette méthode aboutit à une description complète de la structure des DWNTs présents dans les échantillons. Nous montrons ensuite que les résultats statistiques révèlent l'existence d'un couplage interparoi, à ceci qu'il semble interdire ou favoriser certaines configurations structurales. Ces conclusions expérimentales importantes sont discutées en fin de chapitre pour pouvoir bien intégrer ces résultats dans les chapitres suivants.

Le chapitre 4 présente les différents résultats sur la structure des DWNTs obtenus par simulation numérique à partir d'une approche empirique. En se référant aux différentes statistiques

discutées dans le chapitre précédent sur la structure et plus spécifiquement sur l'hélicité de nos nanotubes, nous présentons une étude énergétique et une étude en distance entre atomes du tube interne et externe de DWNTs simulés de configuration structurale favorisée ou interdite. Enfin, pour se rapprocher des conditions expérimentales et trouver des états stables en énergie, nous intégrons notre modèle empirique dans un code de type Monte Carlo pour chaque DWNT étudié, à température finie. Les calculs révèlent une nette différence de comportement entre les systèmes commensurables et incommensurables, et permettent ainsi une meilleure compréhension des effets observés.

L'étape suivante est d'examiner l'impact du couplage interparoi sur les propriétés de chaque paroi. Une telle étude peut a priori être réalisée selon deux approches. La première approche consiste à effectuer des mesures (spectroscopie, transport, ...) sur des tubes individuels dont on a déterminé la structure au préalable par MET. Ce type d'étude a été réalisé ces toutes dernières années en couplant MET et spectroscopie Raman ou MET et photoluminescence par exemple. La seconde approche consiste à trier par des techniques de tri chimique les nanotubes selon plusieurs paramètres : tri en nombre de parois, en diamètre et en nature électronique. C'est cette seconde approche que nous avons choisi de considérer afin de se donner les moyens de disposer de populations sélectives de DWNTs. La technique de tri utilisée est la technique dite du gradient (acronyme DGU) développée initialement par le groupe de M. C. Hersam (Northwestern University) et reprise conjointement par le LEM et le LAC pour initialement trier des nanotubes de carbone mono paroi. Le travail réalisé dans le cadre de la thèse a consisté à l'adapter aux DWNTs et à réaliser un tri en plusieurs étapes pour aboutir à des populations de DWNTs, triés par diamètre et caractère semi-conducteur en couplant à chaque étape mesure en absorption optique et étude statistique en MET selon la méthode exposée au chapitre 3.



# Chapitre 1

## État de l'art

Les nanotubes de carbone (CNTs) ont été découverts en 1991 par S. Iijima du laboratoire NEC au Japon [1]. A l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET<sup>1</sup>), il observe avec curiosité un produit différent provenant de la synthèse de fullerènes par arc électrique sur la partie centrale du dépôt fixé à la cathode. Ce dépôt noirâtre apparaît filamenteux et contient une structure carbonée. Il est rapidement identifié comme ayant une structure tubulaire, fermée par des calottes hémisphériques et composée de carbone graphitique cristallisé. Ces objets nanométriques sont dès lors appelés nanotubes et forment un assemblage de plusieurs tubes concentriques. Cette configuration particulière leur donnera le nom de nanotubes multiparois ou multi-wall nanotubes (MWNTs). En 1993, soit seulement deux ans plus tard, le dopage par un métal de transition (fer ou cobalt) d'une des électrodes en graphite de l'arc électrique permet d'observer, toujours au MET, les premiers nanotubes de carbone constitués d'une seule paroi [2, 3]. On les appellera nanotubes mono paroi ou single-wall nanotubes (SWNTs).

Ces objets nanométriques ont rapidement intéressé la communauté scientifique internationale pour leurs propriétés physiques assez remarquables. Ce type de matériau unidimensionnel a suscité et suscite encore un engouement pour trouver ses applications dans divers domaines tels que les nanotechnologies, le stockage d'énergie, les matériaux composites ou encore le secteur biomédical. Il a fallu peu d'années pour que les nanotubes de carbone deviennent une source d'imagination pour les physiciens, chimistes et spécialistes matériaux. Les premiers sont attirés par la grande originalité de leurs propriétés électroniques, les chimistes les voient comme des réservoirs ou de potentielles "nano-pipettes" et les spécialistes matériaux s'intéressent à leurs diverses propriétés comme leur élasticité, leur résistance ou encore leur transparence. Ces objets sont donc produits en masse pour des start-ups et des centres R&D de grands groupes industriels de tous les secteurs (matériaux, électronique, aéronautique, automobile, énergétique) qui cherchent à leur conférer des applications novatrices dans leur domaine. Nous pouvons citer parmi ces groupes industriels Arkema (ex-AtoFina) ou le pétrolier Conoco Phillips. Même si en Europe l'intérêt pour les nanotubes de carbone décline partiellement d'un point de vue industriel depuis quelques années, c'est au Japon que des groupes comme Sumitomo, Mitsui, ou Showa Denko ont lancé leurs unités de production. Ainsi, plusieurs unités pilotes d'une capacité de quelques tonnes par an ont pu démarrer. Et des résultats qu'elles donneront dépendent des projets d'usines dont la capacité se chiffre en centaines de tonnes par an. Des applications très spécifiques sont déjà mises en place sur le marché comme des pointes AFM, des tubes à rayons X portables ou encore la fabrication de composites conducteurs CNTs-polymère, servant d'alternative à l'oxyde

---

1. ou TEM pour *Transmitting Electron Microscopy* en anglais

d'indium-étain (ITO) pour l'utilisation de téléphones et tablettes tactiles dont la demande est toujours croissante. L'entreprise Foxconn Nanotechnology Research Center, reliée à l'Université de Tsinghua en Chine a déjà vendu sur le marché plus de 20 millions de téléphones portables possédant des écrans tactiles à base de films de nanotubes de carbone.

## 1.1 Contexte de l'étude

### 1.1.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes mono paroi ont été découverts par deux équipes de recherche : D.S Bethune et collaborateurs, au centre de recherche d'IBM aux Etats-Unis [3] et S. Iijima et T. Ichihashi, du groupe NEC, au Japon [2]. Contrairement aux cas des MWNTs, qui auraient pu être synthétisés antérieurement [4, 5] à leur découverte officielle [1], les SWNTs n'avaient jamais été observés auparavant.

Leur structure a largement été décrite dans la littérature, c'est pourquoi nous nous arrêtons ici à des rappels provenant de nombreux ouvrages et articles déjà bien fournis [6, 7, 8, 9, 10].

#### 1.1.1.1 Structure des CNTs

Le SWNT est une structure carbonée tubulaire de type  $sp^2$  de diamètre nanométrique (0,4 à 5 nm) €  
matéri  
est su

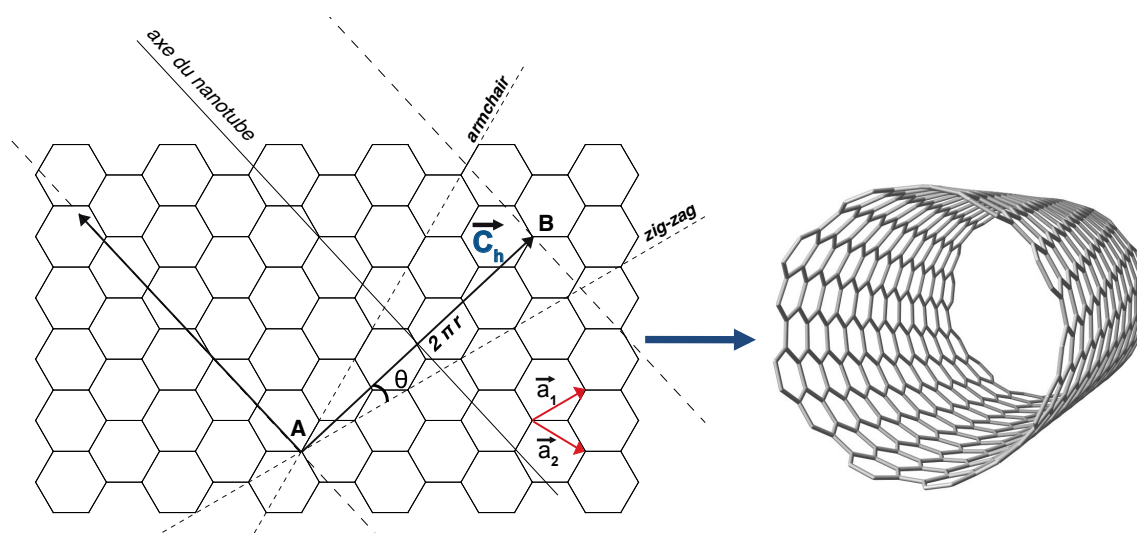


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la formation d'un nanotube de carbone à partir d'un feuillet de graphène.

Pour comprendre la structure d'un SWNT, il faut commencer par le voir comme un feuillet de graphène (monocouche de graphite) enroulé et fermé sur lui-même (voir figure 1.1). La façon

dont ce feuillet s'enroule détermine l'hélicité (ou la chiralité) du tube. L'hélicité est caractérisée par un angle chiral  $\theta$  qui définit l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du tube (voir figure 1.1). Ces objets cylindriques possèdent donc, comme le graphène, un réseau hexagonal ou en nid d'abeille, composé de deux sous-réseaux. Par symétrie du réseau, l'hélicité d'un tube est comprise entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  et on distingue ainsi trois familles de nanotubes selon la manière dont les feuillets de carbone bidimensionnels s'enroulent de façon à faire coïncider les points A et B correspondant à deux sites cristallographiques équivalents (figure 1.1).

Un tube dont l'hélicité est nulle ( $\theta = 0^\circ$ ) est appelé nanotube *zig-zag*, on parle de nanotubes chaises (ou *armchair* en anglais) pour une valeur de  $\theta = 30^\circ$ . Enfin les nanotubes avec une hélicité comprise entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  exclus sont dits *chiraux*. Cette classification est représentée sur la figure 1.2. La structure d'un nanotube est complètement décrite si son diamètre et son hélicité sont connus. Ces deux paramètres, s'ils sont fixés, peuvent être directement reliés à un couple d'entiers  $(n, m)$  appelés indices d'Hamada [11] ou indices chiraux. Ces indices sont les composantes du vecteur  $\mathbf{AB}$  qui est le vecteur chiral noté  $\mathbf{C}_h$  (voir figure 1.1) dans la base  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$  du réseau hexagonal. On écrit donc :

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (1.1)$$

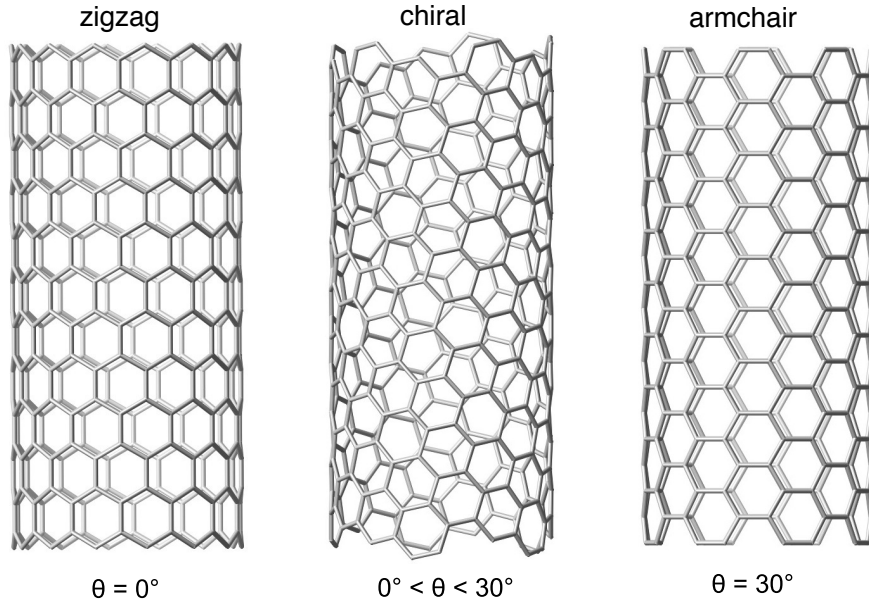


FIGURE 1.2 – Représentation des différentes hélicités d'un nanotube de carbone mono paroi

La configuration avec une hélicité nulle (soit la configuration zig-zag) correspond dans cette notation au couple  $(n, 0)$  ou  $(0, m)$ . Cette configuration est possible si une série de liaison C-C est parallèle à l'axe du nanotube. Le cas d'un tube avec une hélicité de  $30^\circ$  (soit la configuration chaise) correspond au couple  $(n, n)$  et contrairement au cas précédent, cette configuration est possible si une série de liaisons C-C est perpendiculaire à l'axe du nanotube (voir figure 1.1 et 1.2). La norme de  $\mathbf{C}_h$  est égale à la circonférence du nanotube. Le rayon  $r$  et l'angle  $\theta$  du nanotube peuvent être calculés à l'aide des indices d'Hamada, comme suit :

$$r = a_{C-C} \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{2\pi}, \quad (1.2)$$

$a_{C-C}$  étant la distance C-C dans le réseau hexagonal, égale à 1,4 Å. On définit également l'angle chiral  $\theta$  par :

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3} \cdot m}{2m + n}. \quad (1.3)$$

Les nanotubes mono paroi peuvent être soit isolés, soit organisés en fagots (appelés aussi faisceaux ou cordes). Dans chaque fagot, les nanotubes de carbone montrent un empilement compact présentant de façon générale un arrangement périodique triangulaire [12]. Les distances séparant les tubes dans le faisceau sont proches de la distance entre plans dans le graphite. La figure 1.3 montre des exemples de différentes formes et arrangements de nanotubes de carbone présents dans mes échantillons : un nanotube mono paroi, un nanotube double parois et un fagot de nanotubes double parois.

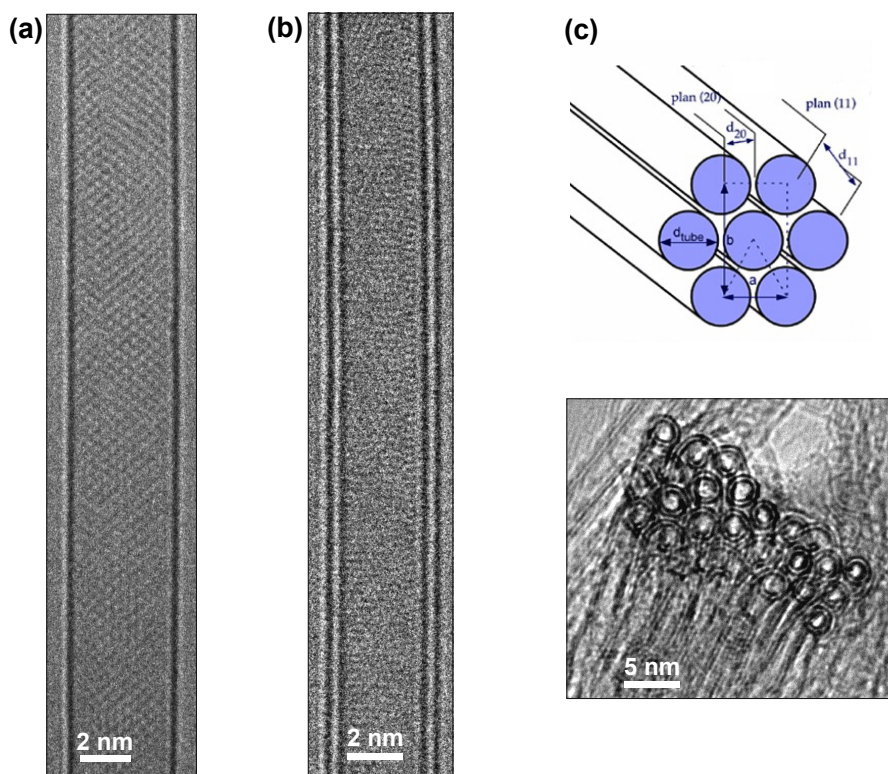


FIGURE 1.3 – Images prises par microscopie électronique en transmission haute résolution d'un (a) nanotube de carbone mono paroi et (b) d'un nanotube de carbone double parois. (c) Schéma d'un fagot de nanotubes et image prise par microscopie électronique en transmission d'un fagot de nanotubes double parois de diamètres homogènes.



### 1.1.1.2 Quelques propriétés des SWNTs

La combinaison des caractéristiques structurales particulières des nanotubes de carbone leur confère des propriétés électroniques, optiques, mécaniques ou encore chimiques fortement intéressantes. La liaison covalente  $sp^2$  entre les atomes de carbone qui composent le nanotube est une des plus fortes existantes. Les SWNTs possèdent ainsi une résistance mécanique au-delà de 200 Gpa, ce qui les place au-dessus des meilleurs aciers ( $\approx 160$  Gpa), tout en étant plus légers. De même, l'arrangement atomique des SWNTs leur confère des propriétés électroniques exceptionnelles. Enfin ces matériaux sont inertes chimiquement, stables à haute température et très légers.

Même si le graphène et un SWNT ont une structure atomique relativement similaire, l'un est un matériau semi-conducteur à gap nul caractérisé par un cône de Dirac au niveau de Fermi et l'autre peut adopter, suivant la façon dont est enroulé le feuillet de carbone autour de l'axe du tube, soit un comportement métallique (M) soit un comportement semi-conducteur (S). Ce comportement a été très tôt prédit par Hamada et al. [11]. En partant de la structure de bande 2D d'un feuillet de graphène, on a accès à la structure électronique des SWNTs si l'on prend en compte la courbure de ce matériau et leur structure quasi-1D. La condition aux limites périodiques est imposée par le vecteur chiral  $\mathbf{C}_h$  :

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi q \quad (q = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.4)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde.

Par conséquent, le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  ne peut prendre que des valeurs discrètes, multiples de  $2\pi/\mathbf{C}_h$  dans la direction tangentielle, perpendiculaire à l'axe du tube, alors que le long de l'axe du tube ce vecteur d'onde peut prendre n'importe quelle valeur, les électrons étant libres de se déplacer. Un nanotube est métallique avec une densité d'états (DOS<sup>2</sup>) non nulle au niveau de Fermi si ses lignes  $k$  croisent le point de haute symétrie K, situé au sommet de l'hexagone correspondant à la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Dans le cas inverse, le nanotube de carbone est de nature semi-conducteur. Des exemples, donnés à la figure 1.4 (a), (b) et (c), montrent trois zones de Brillouin avec les lignes  $k$  permises pour un nanotube armchair, chiral et zigzag.

On définit  $\mathbf{b}_1$  et  $\mathbf{b}_2$  les vecteurs du réseau réciproque. Le point K est situé à  $\frac{1}{3}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)$  et avec les conditions aux limites décrites ci-dessus, un nanotube peut être considéré comme métallique si le point K est dans la même direction qu'un vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  :

$$2\pi q = \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot (n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2) = \frac{2\pi}{3}(n - m) \quad (q = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.5)$$

Ainsi un tube présente des propriétés métalliques si la différence  $n - m$  est un multiple de 3, indiquant qu'un tiers des SWNTs sont métalliques, comme on peut le voir dans la figure 1.4 (d).

La structure de bande des SWNTs correspond à l'intersection de la surface de l'énergie de dispersion du graphène et des vecteurs parallèles  $\mathbf{k}$  de longueur  $\frac{2\pi}{\|\mathbf{C}_h\|}$ . Après avoir calculé les relations de dispersion d'énergie, on obtient la DOS,  $n(E)$ , qui représente le nombre d'états permis pour un intervalle  $dE$  donné. La figure 1.5 compare les DOS du tube semi-conducteur (8,0) et

---

2. *Density of states* en anglais

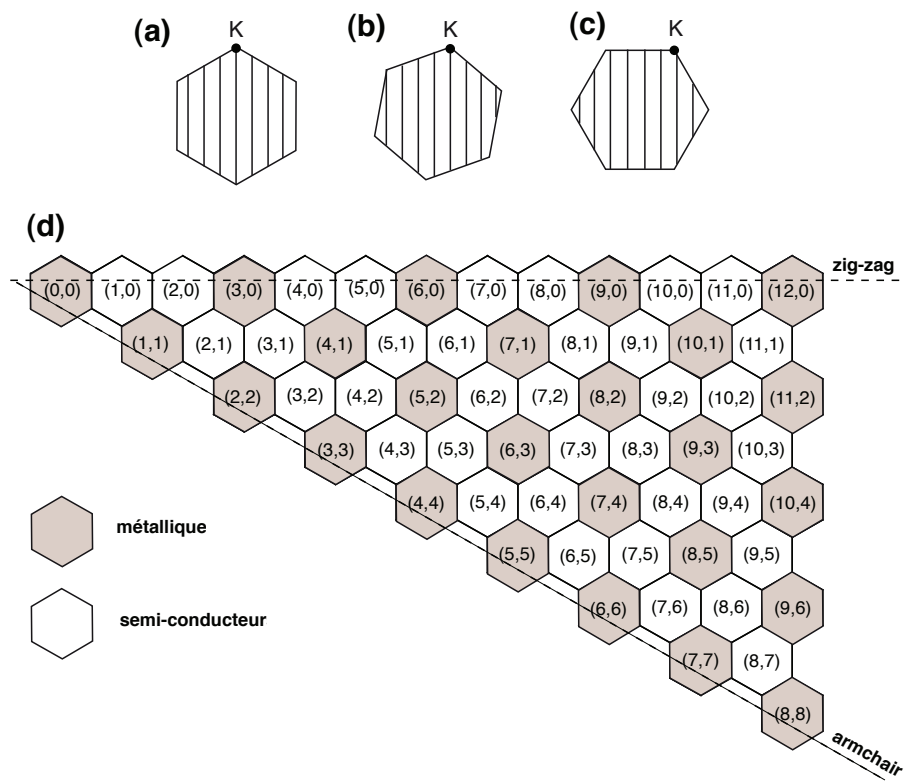


FIGURE 1.4 – Zones de Brillouin de nanotubes de carbone avec les lignes  $k$  permises dans le cas d'un nanotube (a) armchair (5,5) métallique, (b) chiral (7,1) métallique et (c) zig-zag (8,0) semi-conducteur. (d) Cartographie des indices chiraux pour un nanotube de carbone. Suivant la différence des indices, un nanotube de carbone peut être métallique ou semi-conducteur.

des tubes métalliques (5,5) et (9,0).

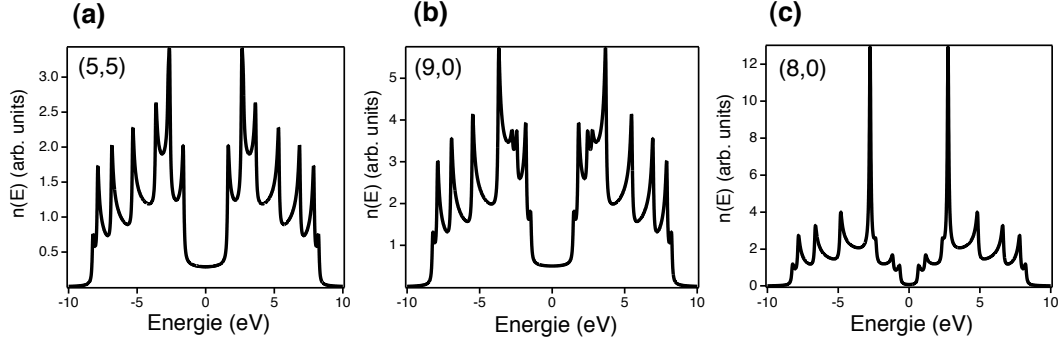


FIGURE 1.5 – Courbes de densité d'états pour un nanotube de carbone (a) métallique (5,5), (b) métallique (9,0) et (c) semi-conducteur (8,0). On considère un modèle d'électrons  $\pi$  et un niveau de Fermi à 0 eV.

Autour du niveau de Fermi, la DOS d'un tube semi-conducteur est nulle alors qu'elle est non nulle pour un tube métallique. En s'éloignant du niveau de Fermi, on observe l'apparition de pics symétriques, comme attendu pour un système unidimensionnel. Ces valeurs critiques sont appelées singularités de van Hove (VHS<sup>3</sup>). Elles proviennent du caractère 1D de la DOS qui est proportionnelle à  $\frac{dk}{dE}$ . En effet ce rapport tend vers l'infini au point de haute symétrie  $\Gamma$  qui est le centre de la zone de Brillouin.

Pour des nanotubes avec des diamètres compris entre 1 et 1,5 nm, l'espacement en énergie au niveau de la première paire de VHS est de l'ordre de 0,5 à 0,8 eV dans le cas d'un nanotube semi-conducteur et de l'ordre de 1,5 eV pour un nanotube métallique. Cet espacement correspond à une différence d'énergie entre paires de singularités de Van Hove :  $E_i^{\text{métallique}}$  ou  $E_i^{\text{semi-conducteur}}$  avec  $i$  le numéro de la transition inter-bande. Proche du niveau de Fermi, la linéarité des relations de dispersion du graphène montre que la position des VHS dépend seulement du diamètre  $d$  des tubes [13, 14, 15, 16]. À partir d'un modèle en liaisons fortes, on écrit alors :

$$E_{ii}^{\text{métallique}} = \pm i \cdot \frac{3 \cdot a_{C-C} \cdot \gamma_0}{d} \quad (1.6)$$

$$E_{ii}^{\text{semiconducteur}} = \pm i \cdot \frac{a_{C-C} \cdot \gamma_0}{d} \quad (1.7)$$

Dans les deux équations,  $i$  est un entier positif correspondant à la transition entre la  $i^{\text{ème}}$  paire de VHS,  $a_{C-C}$  est la distance carbone-carbone premier voisin ( $a_{C-C} = 0,141 \text{ nm}$ ) et  $\gamma_0$  correspond à l'énergie d'interaction entre premiers voisins<sup>4</sup>, valant environ 3 eV.

La figure 1.6(a) présente le diagramme de Kataura et al. [16] qui est le premier à montrer explicitement cette relation forte entre l'énergie de transition et le diamètre des nanotubes mono

3. *van Hove singularities* en anglais

4.  $\gamma_0$  est appelé l'intégrale de saut ("*hopping integral*") dans un modèle liaison forte

paroi. La figure 1.6(b) montre également un diagramme *énergie de transition - diamètre* plus récent concernant les nanotubes semi-conducteurs [17, 18]. On peut déjà remarquer le lien étroit qui existe entre la structure du nanotube et ses propriétés électroniques et optiques.

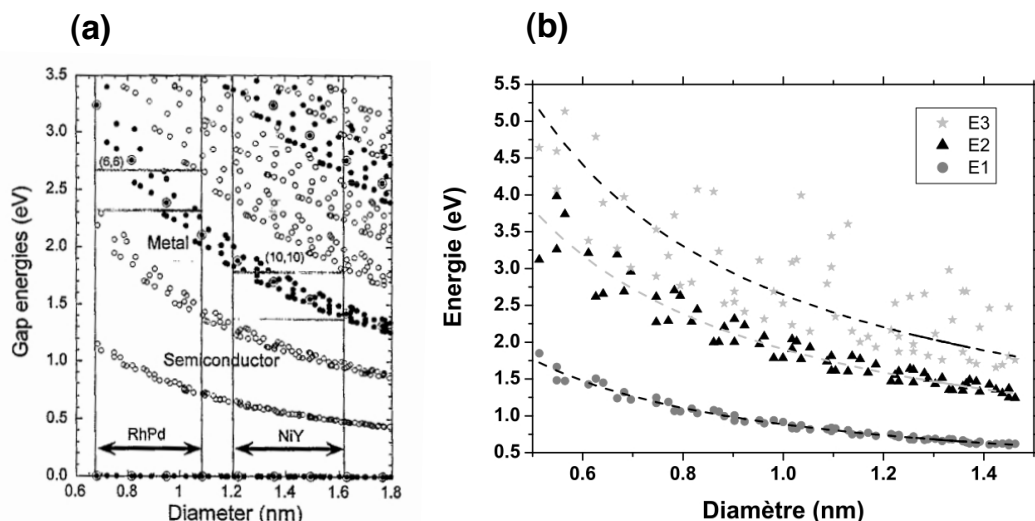


FIGURE 1.6 – (a) Diagramme de Kataura et al. [16]. (b) Diagramme énergie de transition - diamètre à partir de la référence [17, 18]. E1, E2 et E3 représentent respectivement les transitions  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$ .

Expérimentalement, le caractère unidimensionnel de ce matériau a été confirmé en 1998 en mesurant le courant tunnel entre la pointe d'un microscope à effet tunnel (ou STM<sup>5</sup>) et un nanotube, fournissant ainsi sa densité électronique [19, 20]. En imageant la structure atomique (voir figure 1.7), le STM a permis de corréler les propriétés de transport avec la structure du nanotube. Comme cette structure est unidimensionnelle, le transport électronique est balistique (sans collision) sur de longues distances dans les nanotubes de carbone [21, 22, 23]. Des expériences ont montré des valeurs de transport de l'ordre de  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> pour les SWNTs métalliques [24]. En comparaison, les densités de courant maximales pour des métaux sont de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup>. Cependant la possibilité d'un transport balistique du courant n'est pas très utile pour les applications envisagées en raison de grandes résistances de contact, et ce indépendamment de sa longueur [25].

Par ailleurs, la propagation des phonons le long du nanotube est très importante. En comparaison avec des structures carbonées comme le diamant naturel ou le graphite qui ont une conductivité thermique de 2000 W/m.K, la conductivité thermique d'un nanotube de carbone peut dépasser les 3000 W/m.K [26, 27].

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont tout aussi étonnantes. En effet, avec un module d'Young de l'ordre de 0,5 à 1,5 Tpa (pour un nanotube individuel) et une résistance à la traction de 13 à 52 Gpa, cent fois plus forte que celle de l'acier [28], cela en fait un des matériaux les plus résistants qui existent dans la nature.

5. Scanning Tunneling Microscope en anglais

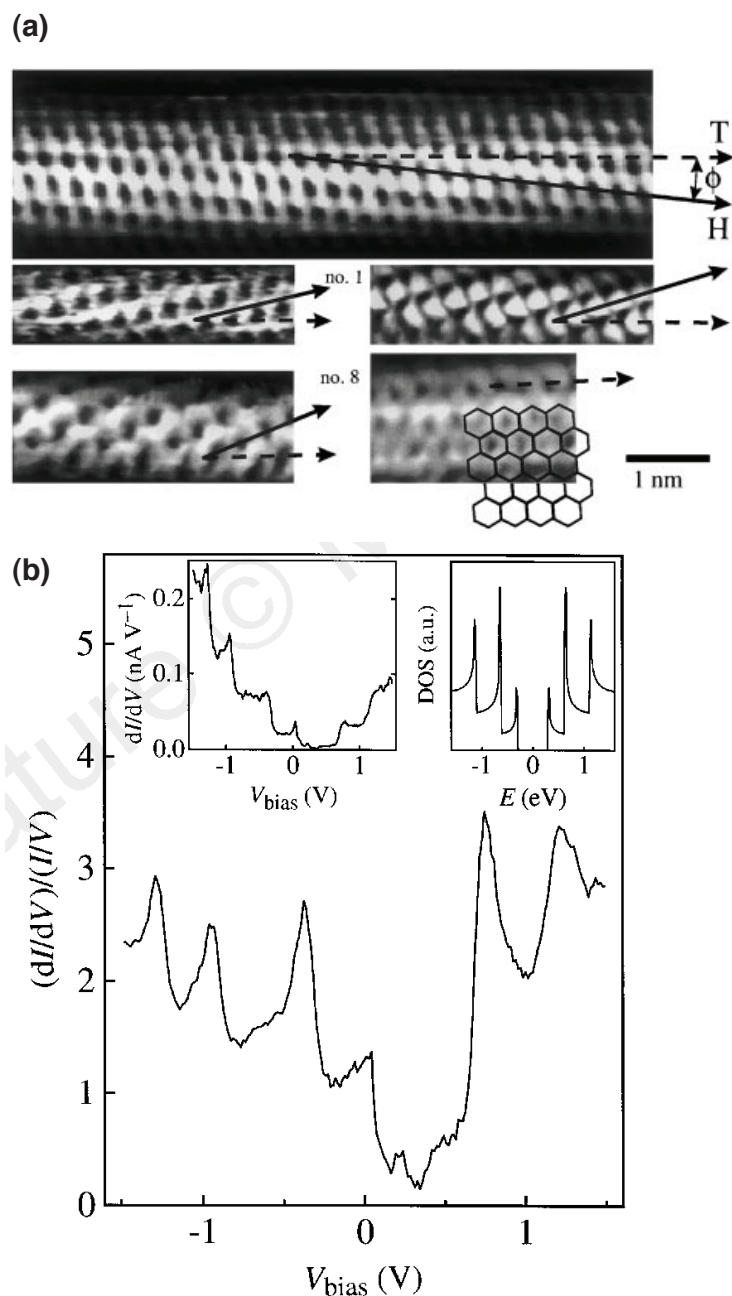


FIGURE 1.7 – (a) Images STM avec une résolution atomique de nanotubes de carbone mono paroi [19]. Le réseau, visible sur la surface des nanotubes, permet une identification de leur hélicité. (b) Représentation du rapport  $(dI/dV)/(I/V)$  qui est une mesure de la densité d'états par rapport à la tension pour un nanotube de carbone. Les pics correspondent à des singularités asymétriques de Van Hove dans les bandes d'énergie du nanotube de carbone. L'encart de gauche affiche les données brutes  $dI/dV$ . L'encart de droite est la densité d'états calculée (DOS) pour un nanotube (16,0) qui est un exemple typique de tube semi-conducteur. Les pics expérimentaux ont une hauteur limitée et sont élargis, ce qui est attribué à l'hybridation entre les fonctions d'onde du tube et le substrat d'or. La forme globale des pics expérimentaux ressemble toutefois à ce que prédit la théorie.

## 1.1.2 Nanotube de carbone double parois (DWNTs)

### 1.1.2.1 Intérêt de l'étude

Le nanotube de carbone double parois (DWNT<sup>6</sup>) est l'assemblage de deux SWNTs imbriqués l'un dans l'autre de façon concentrique. Les DWNTs sont considérés comme un modèle idéal pour étudier les interactions de couplage entre les différentes enveloppes concentriques des MWNTs. En raison de leur structure coaxiale intrinsèque, ils sont mécaniquement, thermiquement et structurellement plus stables que les nanotubes de carbone mono paroi [29, 30]. Ces propriétés intrigantes sont encore en phase de recherche.

Géométriquement, en raison de la fonction protectrice du tube externe dans un DWNT, le tube interne présente des propriétés optiques et de transport intéressantes, ce qui fait du DWNT un matériau prometteur pour la fabrication de transistor à effet de champs, émetteur de champ stable ou encore de piles ions-lithium [31, 32, 33, 34, 35, 36]. De plus, en utilisant la chimie du tube extérieur, les DWNTs peuvent être utiles pour ancrer des quantum dots semi-conducteurs ou pour être des « nanopipettes » multifonctionnelles [30]. Le tube interne, quant à lui, peut être protégé par la couche externe considérée comme sacrificielle et peut conserver ainsi ses transitions excitoniques. C'est dans ce contexte que s'opèrent depuis une dizaine d'année de nombreuses études sur la synthèse, la caractérisation et les applications possibles des DWNTs.

Cette section s'intéresse à la synthèse, la structure et les propriétés des DWNTs pour donner ensuite un aperçu des applications potentielles ou déjà existantes.

### 1.1.2.2 Synthèse des DWNTs

Les DWNTs peuvent être synthétisés par arc électrique, par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CVD<sup>7</sup>), comme dans le cas de nos échantillons de DWNTs, ou par des méthodes « peapods ». Les deux premières méthodes de synthèse ne sont pas très différentes de celles utilisées pour préparer des SWNTs. Cependant des changements subtils de température, de pression, de matière première de carbone et de la composition catalytique peuvent conduire à la croissance préférentielle de DWNTs plutôt que des SWNTs ou des MWNTs. La méthode de synthèse « peapod » est, quant à elle, spécifique à la synthèse de DWNTs et plus généralement de MWNTs. Il est intéressant de noter que les propriétés thermiques et mécaniques des nanotubes de carbone dépendent fortement de la façon dont ils sont synthétisés. Cette dépendance est probablement liée à la qualité variable des nanotubes de carbone (défauts, diamètre, longueur). Dans les sections suivantes, nous allons discuter des trois types de méthode de synthèse et comparer les paramètres qui contrôlent la croissance de DWNT et qui sont importants pour élucider le mécanisme de leur synthèse afin d'obtenir des diamètres, des rendements et une pureté désirés.

**Arc électrique** L'arc électrique est un procédé à la fois simple et peu coûteux, initialement développé par Krätschmer et al. [37] pour la synthèse de fullerènes. Depuis la découverte inattendue des MWNTs en 1991 par cette méthode de synthèse, celle-ci a été considérablement améliorée en 1992 par T.W. Ebbesen et P.M. Ajayan [38]. C'est aujourd'hui une méthode pour synthétiser les nanotubes de carbone mono ou multiparois.

---

6. *Double Wall Carbon Nanotubes* en anglais

7. *Chemical Vapor Deposition* en anglais

Dans le cas de la formation des MWNTs, on utilise deux électrodes de graphite placées dans une enceinte remplie de gaz neutre. L'anode est constituée d'un barreau de graphite mobile en translation alors que la cathode est formée par un barreau fixe de graphite, refroidi à l'eau. Après avoir mis le système sous tension, l'arc est déclenché quand l'anode est en contact avec la cathode. Par la suite, les électrodes sont séparées de quelques millimètres l'une de l'autre. L'énergie dissipée par le plasma chauffe alors le barreau jusqu'à la sublimation du graphite situé sur l'anode. La formation d'un arc électrique et donc d'un plasma dont la température peut atteindre 6000K conduit à l'érosion de l'anode. Après la synthèse, un dépôt carboné essentiellement composé de fullerènes est formé sur la cathode.

Contrairement aux fullerènes, la synthèse de nanotubes multiparois nécessite l'introduction d'un catalyseur. C'est ainsi qu'en 1993, deux équipes : S. Iijima et T. Ichihashi au Japon [2] et D.S. Bethune et al., aux Etats-Unis [3] ont synthétisé des nanotubes mono paroi par arc électrique en déposant sur l'anode un catalyseur métallique : le fer [2] ou le cobalt [3]. La production de nanotubes mono paroi s'opère dans les conditions expérimentales suivantes. Les gaz employés le plus souvent sont l'hélium [3, 39], l'argon [2, 12] ou encore un mélange de gaz inertes [40] pour une pression d'environ 660 mbar afin d'obtenir un rendement maximum [39]. Pour un courant de 100A, la tension optimale entre les électrodes est de l'ordre de 30V. Différents catalyseurs ont été étudiés (la liste n'est pas exhaustive) comme le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, des terres rares ou encore des mélanges (Fe-Ni, Co-Ni,...).

En ce qui concerne les nanotubes double parois, leur synthèse par arc électrique s'opère sous un mélange d'hydrogène et d'argon à 460 mbar [41] soit à une plus faible pression que pour la synthèse des nanotubes mono paroi. Le catalyseur est un mélange intelligent de fer, cobalt, nickel et soufre. Des analyses en microscopie électronique en transmission révèlent une statistique du diamètre externe des DWNTs entre 1,9 et 5 nm. En étudiant de façon systématique les paramètres de synthèse, Y. Saito et al. ont trouvé que l'addition de soufre et la présence d'hydrogène sont indispensables à la croissance sélective de DWNTs [42]. Dans des conditions idéales de préparation, on pourrait obtenir un taux de 90% de DWNTs en utilisant du FeS dans un environnement d'hydrogène [43]. L'addition d'halogénures (KCl) et de métaux rares (Y/La) permet aussi d'améliorer le rendement de DWNTs [44, 45]. Cependant le mécanisme de croissance n'est pas clair et même si la technique d'arc électrique peut permettre la production en masse de nanotubes, elle souffre d'un faible rendement qui se traduit par des échantillons ayant une quantité importante d'impuretés (carbone amorphe, coques carbonées, particules métalliques,...). L'amélioration significative du rendement nécessitera probablement l'élucidation de la thermodynamique et de la cinétique pour comprendre aussi bien la croissance que le rôle des acteurs de la croissance au niveau atomique.

**Peapods** La structure tubulaire creuse des nanotubes de carbone leur permet d'être utilisés comme tube à essai nanométrique ou comme modèles pour la synthèse de nouvelles nanostructures. L'espace intérieur d'un SWNT peut être utilisé pour de nombreuses applications potentielles, comme le transport de matériels présentant un risque biologique, le contrôle d'anaérobiose d'un milieu ou plus largement le stockage d'éléments unidimensionnels. Les premiers nanotubes de carbone mono paroi contenant des fullerènes ont été observés en 1998 par Smith et al. [46] pendant la purification et le recuit de SWNTs produits par la méthode d'ablation laser. Des travaux ultérieurs révéleront que l'irradiation électronique des molécules de  $C_{60}$  enfermés à l'intérieur du SWNT peut induire leur diffusion et leur coalescence [47, 48]. C'est le premier exemple de production d'un DWNT à partir d'une morphologie peapod  $C_{60}@SWNT$ . Depuis, d'autres

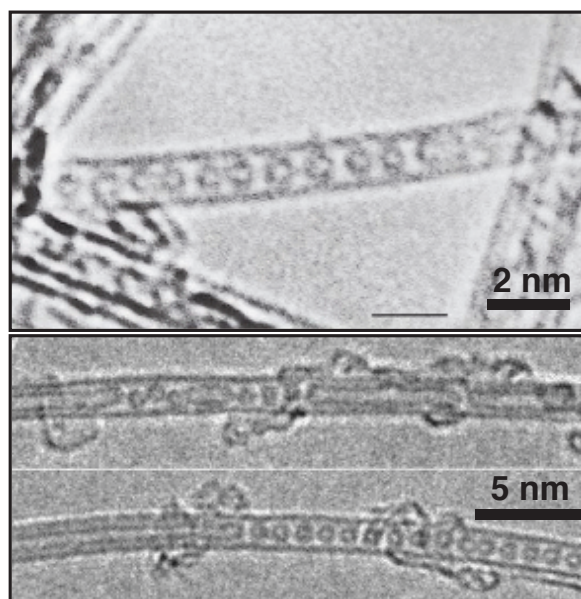


FIGURE 1.8 – (a) Première image par MET d'un "peapod" [46]. (b) Images prises par MET de "peapods" où l'on peut voir clairement les phénomènes de diffusion et de coalescence des fullerènes à l'intérieur d'un SWNT [47].

morphologies peapod en utilisant des molécules comme le  $C_{60}$ , le  $C_{70}$  ou encore le composé organométallique ferrocène  $Fe(C_5H_5)_2$  ont permis de synthétiser des DWNTs par recuit dans le vide ou dans des atmosphères de gaz inertes [47, 49, 50, 51, 52].

Depuis les années 2000, un procédé de synthèse montrant un rendement important a été trouvé [53]. Cette méthode, qui s'appuie sur la réaction en phase vapeur, est applicable à divers matériaux de dopage insérés à l'intérieur de SWNTs individuels. Les SWNTs sont préparés par vaporisation laser à haute température et purifiés par un chauffage à reflux dans une atmosphère contenant 70% de  $HNO_3$ . Après avoir éliminé la suspension par décantation centrifuge avec de l'eau distillée puis de l'éthanol, les SWNTs sont séchés et chauffés dans de l'air sec à  $420^\circ C$  pendant 20 min. La dernière phase de chauffage est essentielle pour ouvrir les extrémités des tubes et ainsi permettre aux dopants de s'insérer à l'intérieur (voir figure 1.8). Cette méthode originale offre l'avantage intéressant de produire des DWNTs de même diamètre externe même si elle reste peu applicable à une production de masse.

**Décomposition catalytique en phase vapeur** La décomposition catalytique en phase vapeur ou CVD a pour principe la dissociation et/ou la réaction chimique de composés gazeux dans un milieu activé (chaleur, lumière, plasma) entraînant la formation de composés solides. L'obtention du dépôt nécessite des réactions homogènes en phase gazeuse et/ou des réactions chimiques hétérogènes au voisinage d'une surface chauffée, formant ainsi une poudre ou un film. La synthèse de nanotubes à moyenne température est possible par l'intermédiaire de ce type de procédé chimique, on parle alors de décomposition catalytique d'hydrocarbures. Des sources de carbone, autre que le graphite, sont utilisées comme matière première pour former des CNTs. Le principe est de décomposer un gaz carboné (hydrocarbure ou monoxyde de carbone) sur des



nanoparticules de catalyseurs (Fe, Co, Ni) dans un four dont la température est globalement comprise entre 750°C et 1200°C. Cette décomposition s'effectue sous faible pression voire sous vide poussé pour réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et obtenir une uniformité des produits synthétisés le long des substrats. Un schéma simplifié du principe général de la synthèse de nanotubes de carbone par CVD est présenté à la figure 1.9.

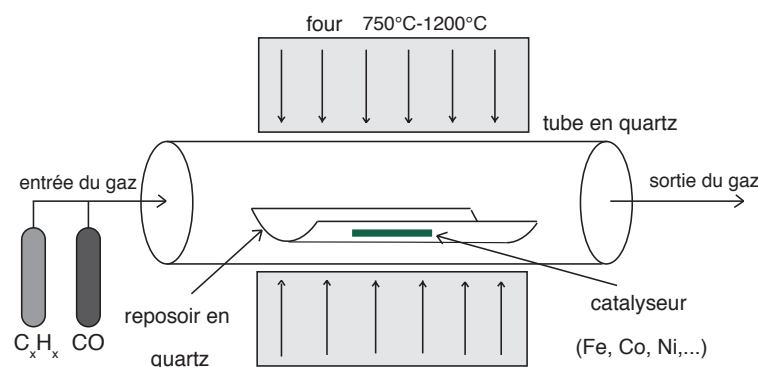


FIGURE 1.9 – *Principe général de la décomposition catalytique en phase vapeur dans le cas de la synthèse de nanotubes de carbone.*

Cette technique est depuis longtemps employée dans la production de fibres de carbone mais les premiers à l'utiliser pour synthétiser des SWNTs sont Dai et al. en 1996 [54]. Le produit final est une suie contenant à la fois des nanotubes mono et multiparois, des nanoparticules de catalyseur et très peu de sous-produits carbonés. Cette technique compte de nombreux avantages : un processus de croissance continu grâce à une source de carbone pouvant être continuellement renouvelée, un contrôle plus précis de l'endroit où croissent les nanotubes et des températures de process assez basses, ce qui permet à cette technique d'être adaptée à une production de masse. Sa principale limite vient du fait que les nanotubes présentent parfois des défauts de graphitisation sur leurs parois externes comme des heptagones, pentagones, lacunes ou diverses impuretés [55, 56, 57]. Cette méthode, qui s'est imposée depuis les années 2000, est la plus employée pour synthétiser les nanotubes de carbone. Une des raisons principales est que ce procédé peut être utilisé à l'échelle industrielle.

Les premiers exemples de synthèse de DWNTs sont attribués à J.H. Hafner et al. [58] qui ont trouvé que la décomposition catalytique du  $C_2H_4$  sur le catalyseur alumine : Fe : Mo (90 : 9 : 1) à 850°C donnait un taux de DWNTs de 70%. Une image en microscopie électronique à balayage montrant les premiers nanotubes de carbone mono et double parois synthétisés par CVD est présentée à la figure 1.10. Depuis, un certain nombre de méthodes catalytiques pour synthétiser des DWNTs ont été publiées [59, 60, 61]. Celles-ci impliquent généralement la modification des paramètres expérimentaux clés comme : 1) la composition et la taille des catalyseurs, 2) la source de matière première, 3) l'utilisation de supports tels que des zéolites [62], de la silice poreuse [63] du MgO [64] ou encore de l'alumine fumée [65] et 4) des techniques spécifiques comme la CVD activée par plasma [61] ou CVD activée par eau/oxygène [66, 67, 68]. Un facteur important pour obtenir une bonne croissance sélective de DWNTs est de maintenir la taille des particules de métal inférieures à 3 nm [69]. Par ailleurs, pour contrôler cette croissance, il est important de comprendre son mécanisme qui n'est pas totalement clair jusqu'à présent et toujours en phase

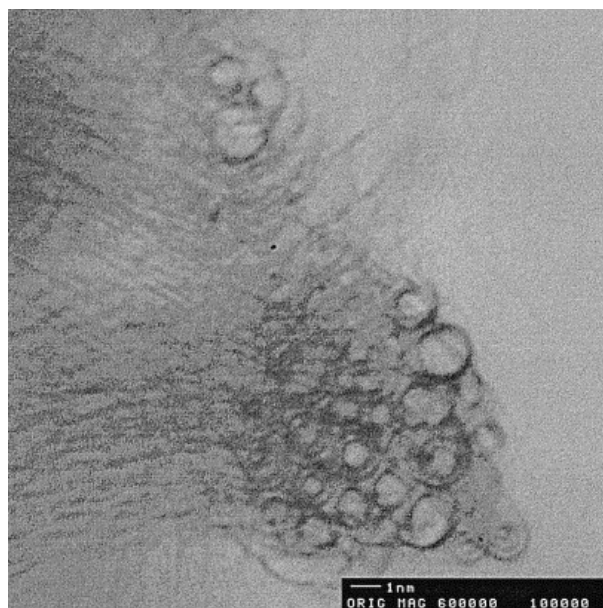


FIGURE 1.10 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage, d'un fagot constitué des premiers SWNTs et DWNTs synthétisés par CVD, provenant de la référence [58].

de recherche active.

### 1.1.2.3 Lien structure-propriétés

Un DWNT est constitué de deux SWNTs concentriques avec un intervalle d'espace entre les deux tubes mono paroi de 0,33 à 0,42 nm [70]. À l'instar des feuillets de graphite, cette structure double parois est principalement régie par l'interaction de van der Waals (interaction faible longue portée) et donne lieu à des propriétés mécaniques [71] et thermiques [72] qui peuvent être plus intéressantes que celles des nanotubes de carbone mono paroi.

Un DWNT peut avoir quatre configurations électroniques possibles étant donné que chaque paroi peut être soit métallique (M) soit semi-conductrice (S). Ainsi avec la convention *tube interne@tube externe*, on a les configurations suivantes : S@S, M@S, S@M et M@M. Ce type de notation permet de nous affranchir de la nature électronique globale d'un DWNT. En effet, chacun des nanotubes mono paroi qui le compose, possède un vecteur chiral et donc une nature électronique propre. Cette approche ne tient pas compte de l'interaction existante entre le tube interne et externe. Cette interaction permet justement la cohésion ou la décohésion entre les tubes d'un DWNT. Elle est caractérisée par l'arrangement atomique du tube interne et externe défini par leur diamètre et leur hélicité ainsi que par la distance inter-paroi. Du fait de ces interactions inter-paroi, les propriétés électroniques des DWNTs ne peuvent être la simple superposition des propriétés électroniques du tube interne et du tube externe [73].

Des calculs théoriques *ab initio* et semi-empiriques ont été largement effectués pour étudier les interactions inter-paroi à l'origine des propriétés électroniques mais seulement dans le cas où deux SWNTs imbriqués ont une périodicité commune le long de leur axe [7, 74, 75, 76]. S. Liang et al. ont étudié la structure électronique des DWNTs commensurables par un modèle en liaisons fortes et ont trouvé que la structure de l'énergie de bande d'un DWNT est modifiée par

la force du couplage inter-paroi et le diamètre du DWNT [77]. La bande interdite d'un DWNT commensurable S@S décroît quand le couplage inter-paroi qu'on note  $t_p$  augmente (avec  $0 < t_p < 0,4$  eV). En comparaison, le couplage inter-paroi du graphite est de 0,35 eV pour une distance entre feuillets de 0,344 nm. Le couplage inter-paroi est inversement proportionnel à la différence de rayon entre les deux parois. Quand le diamètre augmente, les bandes d'énergie interdites des DWNTs semi-conducteurs diminuent rapidement et disparaissent quasiment quand le diamètre est supérieur à 1,5 nm. La nature électronique d'un DWNT sera discutée plus largement dans le chapitre 3.

Certaines expériences rendent compte des propriétés de transport électrique d'un DWNT [78, 32, 31, 29]. Wang et al. [32] ont mesuré de façon systématique 125 transistors à effet de champs (FETs<sup>8</sup>) constitués de DWNTs et ont trouvé que 52 sont semi-conducteurs ; 44 sont métalliques alors que 29 d'entre eux ne montrent pas de caractéristiques purement semi-conductrices ou métalliques. Ces trois différents types de caractéristiques d'effet de champs résultent des combinaisons des deux parois de DWNTs. Le DWNT de type S@S montre les mêmes caractéristiques d'effet de champ qu'un SWNT semi-conducteur et un DWNT de type M@M ou S@M se comporte comme un SWNT métallique. Le courant d'un FET de DWNTs de type M@S ne peut être complètement éteint à toutes les tensions de grille. Le ratio on/off est typiquement inférieur à celui qui peut être réalisé avec un FET de DWNTs de type S@S ou un SWNT semi-conducteur de diamètre similaire. Ces observations sont attribuées à un effet d'écrantage par le tube interne métallique qui protège les charges libres de la paroi externe semi-conductrice par effet de grille. L'effet d'écrantage est directement relié à l'interaction entre parois, qui augmente quand la température et le diamètre du tube augmentent. Par contraste, J. Lu et al. ont attribué la caractéristique de l'effet de champs observée dans les DWNTs M@S à un effet de proximité dû à la phase métallique [79]. Plus clairement, les fonctions d'onde électroniques du tube interne métallique rencontrent celles du tube externe semi-conducteur, générant une densité d'états locale non nulle et de nouveaux canaux conducteurs dans le tube semi-conducteur.

#### 1.1.2.4 Applications des DWNTs

Grâce à leur faible dimensionnalité et leurs excellentes propriétés physico-chimiques, les SWNTs possèdent un large champ d'applications possibles, incluant des composites multifonctionnels, des électrodes électrochimiques, des émetteurs de champs ou encore des dispositifs semi-conducteurs nanométriques [80]. Les DWNTs sont une bonne alternative aux SWNTs car ils montrent une meilleure stabilité structurale, chimique, oxydative et une plus grande résistance à différentes contraintes mécaniques [29, 30]. Dans les parties qui suivent, plusieurs applications potentielles de DWNTs sont décrites.

**Stockage des ions lithium  $\text{Li}^+$**  Le buckypaper (ou papier de nanotubes) est une feuille mince composée d'un assemblage de nanotubes de carbone qui servait originalement comme moyen pour manipuler ce type d'objet nanométrique. Ce matériau est testé depuis 2008 par divers groupes de recherche dans le but de créer des applications dans différents domaines, tels que l'aérospatial, la protection contre les interférences électromagnétiques et les futures générations de produits électroniques [81, 82, 83].

Quand le buckypaper est composé de DWNTs sans défauts et utilisé comme anode dans les batteries d'ion lithium (LIBs<sup>9</sup>), il permet alors de stocker des ions  $\text{Li}^+$ . Le comportement de stockage par ces buckypapers de DWNTs a été étudié par spectroscopie Raman in-situ [36]. La

---

8. *Fiel-Effect Transistors* en anglais

9. *Li-Ion Battery* en anglais

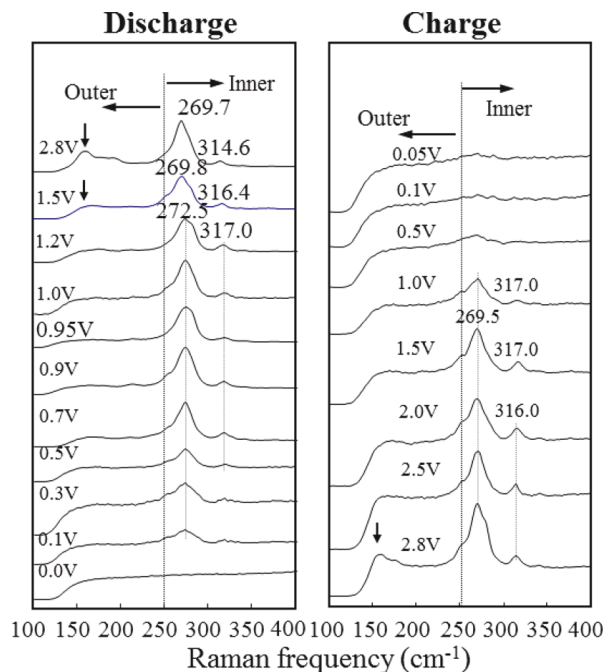
## 11. Promising Applications of DWCNTs

20

Due to their small dimensions and excellent physicochemical properties, SWCNTs have a wide range of potential applications, including multi-functional composites, electrochemical electrodes and/or additives, field emitters, and nano-sized semiconductor devices [37]. Here we suggest DWCNTs as a powerful alternative to, because they exhibit greater structural, chemical, and oxidative stability, and higher bending resistance. The following section is specifically paid to one of the possible applications of DWCNTs, getting special attention to storing lithium ions and hydrogen molecules.

Des études récentes ont révélé que les espaces interstitiels dans les nanotubes en faisceaux présents dans le buckypaper de DWNTs correspondent aux sites de stockage des ions  $\text{Li}^+$  [36]. La cause de la grande différence dans la capacité réversible d'un buckypaper de DWNTs n'est pas claire, le buckypaper de DWNT est un matériau attractif récemment pour produire des anodes utilisées dans les véhicules électriques et fonctionnelles LIBs.

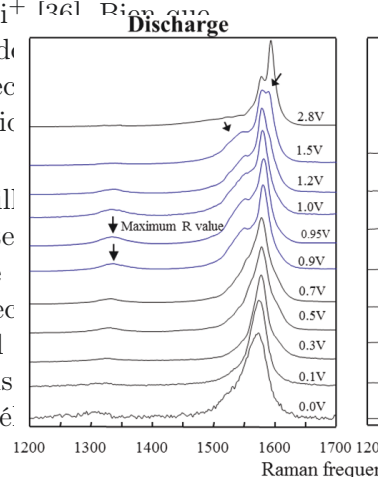
La diminution de l'intensité des pics Raman pendant le processus de charge et de décharge des ions  $\text{Li}^+$  (voir figure 1.11) est due à une perturbation de la région de 2,8 à 1,0 V, il y a une perturbation de la région de 2,8 à 1,0 V, la formation d'un film d'interface électrique et mécaniquement robuste. Ce film d'interface électrique et mécaniquement robuste DWCNT-dérivé buckypaper présente un comportement analogue à celui des carbons poreux lors de l'insertion de Li dans les tubes internes des DWNTs. 3) Comme le potentiel décroît lors de la décharge, le nanotube dopé fortement en ions  $\text{Li}^+$  augmente sa conductivité électrique. Le processus de charge et de décharge des ions  $\text{Li}^+$  dans le buckypaper de DWNTs reste incertain, en raison de son profil de tension linéaire et de la capacité élevée attendue, le DWCNT-dérivé buckypaper.



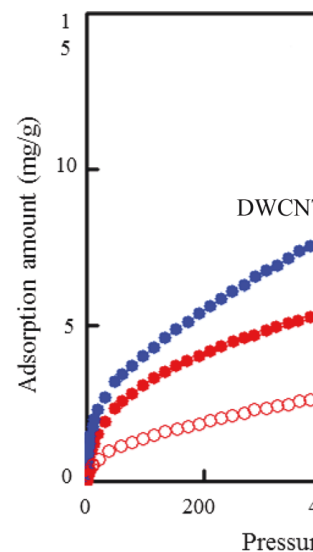
**Fig. 12.** Low-frequency Raman spectra of the double-walled carbon nanotubes during the discharge and charge processes. Reprinted from Kim et al. [36] with permission from Wiley-VCH.

Dans le spectre Raman, tous les pics Raman (RBM, 1M, G'), observés pour des DWNTs dopés  $\text{Li}^+$  présentent une diminution de leur amplitude. Ces changements seraient liés au tube externe, probablement source d'un transfert de charge partiel des électrons au nanotube. En dessous d'un potentiel de décharge de 1 V, les tubes externes métalliques des DWNTs dominent tous les pics Raman.

DWCNT-dérivé buckypaper. The decrease in intensity in all (Figs. 12 and 13) upon doping with three main behaviors: 1) in the region exists a loss of the resonance charge transfer; 2) at a potential an SEI→solid electrolyte interface is formed, which causes an abrupt decrease in the TM of the inner tubes of DWNTs; 3) the potential decreases in the discharge process, the nanotube system gives rise to a significant change in the Raman spectra.

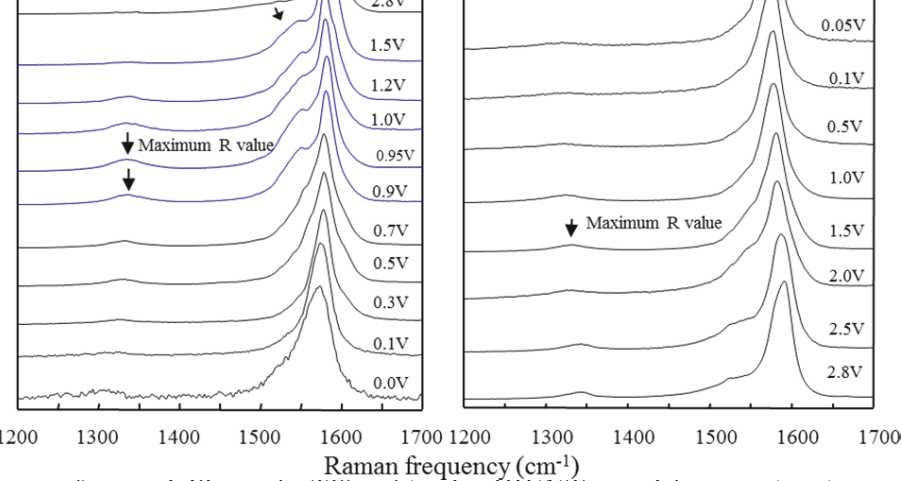


**Fig. 13.** High-frequency Raman spectra of nanotubes during the discharge and charge processes. Reprinted from Kim et al. [38] with permission from Wiley-VCH.



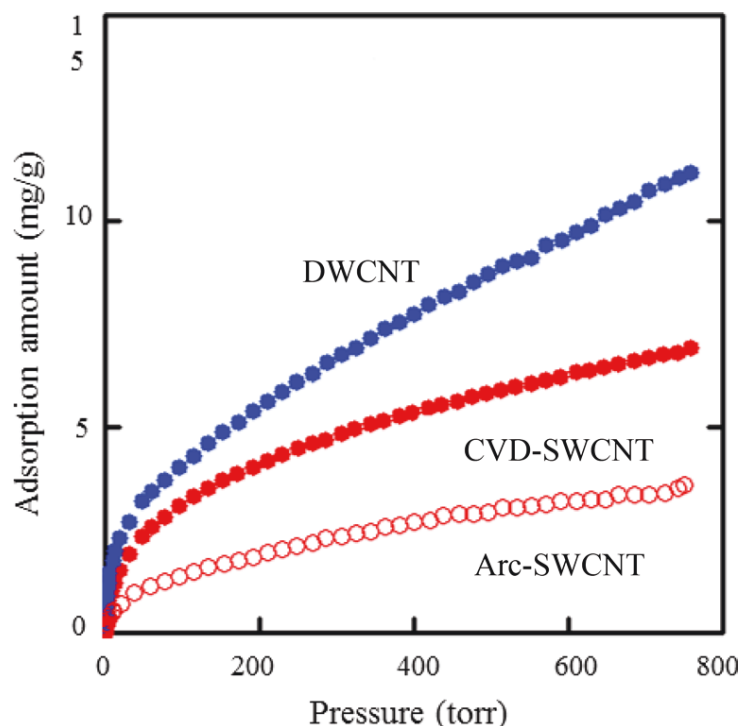
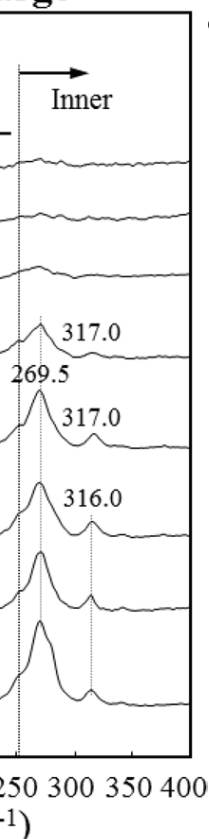
**Fig. 14.** The  $\text{H}_2$  adsorption isotherms for SWCNTs and double-walled CNTs. Reprinted from Miyazaki et al. [39] with permission from American Chemical Society.

bundles) as an  
IBs) were studied  
The fabrication of  
g process resulted  
CNTs, wherein the  
This thin, flexible  
buckypaper exhibits  
Li ion insertion at  
large difference in  
and DWCNT-derived  
near voltage profile  
NT-derived bucky-



**Fig. 13.** High-frequency Raman spectra of the double walled carbon nanotubes during the discharge and charge processes. Reprinted from Kim *et al.* [38] with permission from Wiley-VCH.

charge



**Fig. 1.14.** The  $H_2$  adsorption isotherms of single walled carbon nanotubes (SWCNTs) and double walled carbon nanotubes (DWCNTs) at 77 K. CVD: chemical vapor deposition. Reprinted from Miyamoto *et al.* [39] with permission from American Chemical Society.

**Catalyse hétérogène** Il est maintenant bien connu que les propriétés de base d'un catalyseur sont fortement affectées par la méthode d'imprégnation, la microstructure, la réactivité de surface et le précurseur métallique [85, 86]. La morphologie et la nanostructure des supports sont considérées comme étant les principaux facteurs pour obtenir une grande dispersion des particules nanométriques de catalyseur. Dans ce sens, les DWNTs peuvent être exploités comme de bons matériaux de support pour des catalyseurs en platine. Li et al. [87] ont placé des catalyseurs Pt-Ru sur des SWNTs, DWNTs et MWNTs en utilisant une méthode de réduction à l'éthylène glycol et ont testé leur performance comme catalyseurs anodiques dans des cellules de carburant en effectuant des mesures dans une cellule simple. Du fait de leur structure originale, les DWNTs, quand ils sont utilisés comme supports des catalyseurs anodiques Pt-Ru, permettent une augmentation de 68% des performances de la cellule carburant comparé aux autres supports carbonés classiques.



**Pointe AFM** La microscopie à force atomique (ou AFM<sup>10</sup>) a grandement contribué ces dernières années à la compréhension et la maîtrise des matériaux nanométriques. Parce qu'ils permettent d'obtenir de meilleures résolutions latérales, les nanotubes de carbone sont devenus des matériaux très intéressants pour fabriquer des pointes de sonde, du fait de leur proportion longueur/largeur et leur bonne propriété mécanique [54, 88]. Même si les SWNTs, quand ils servent de pointes AFM, fournissent de bonnes images avec une résolution latérale améliorée grâce à leur faible diamètre (proche de 1 nm), les MWNTs donnent de meilleures images latérales du fait de leur bon module de Young [89, 90]. Il a été montré que les DWNTs, ayant un diamètre similaire aux SWNTs et une stabilité structurale proche de celle des MWNTs, ont pu être attachés avec succès à une pointe AFM et donnent des résultats prometteurs [91]. En effet, les pointes de DWNTs permettent d'obtenir de meilleures images haute résolution que les pointes conventionnelles en silicone ou les pointes de MWNTs (voir figure 1.13) et ont par ailleurs un temps de vie plus long [91].

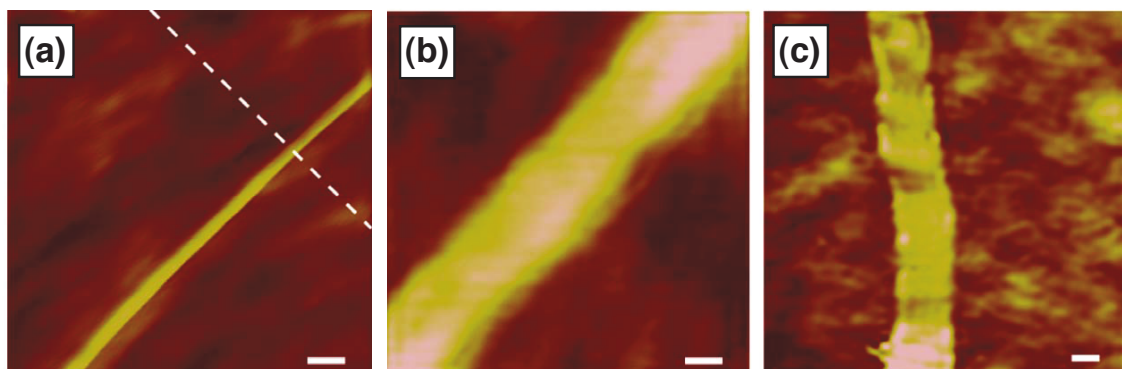


FIGURE 1.13 – Comparaison d'images topographiques d'AFM d'un SWNT isolé en utilisant une pointe (a) en DWNT, (b) conventionnelle en silicone et (c) en MWNT. Les barres d'échelle en blanc représentent 10 nm. Images tirées de la référence [91].

**Émission par effet de champ** Le principe de l'émission par effet de champ, ou émission froide d'électrons, est l'extraction par effet tunnel d'électrons d'une pointe métallique en appliquant un champ électrique sous vide. Le courant émis dépend du champ électrique local autour de la source et du travail de sortie des électrons. Le champ appliqué est localement accru d'un facteur dépendant de la géométrie de la pointe et de ses défauts topologiques et chimiques. Le facteur d'amplification de champ augmente lorsque le rapport diamètre/longueur de la pointe diminue. Le matériau utilisé pour l'émission doit posséder un seuil d'émission faible et garantir une intensité d'émission importante et stable. Les dimensions du nanotube (diamètre nanométrique et longueur micrométrique), sa structure spécifique, sa grande conductivité électrique et sa bonne stabilité chimique en font un candidat idéal [8, 92]. En effet, les SWNTs montrent une excellente qualité d'émission [93]. Cependant ses qualités diminuent rapidement à fort courant d'émission [94]. Dans ce contexte, les DWNTs ont été testés comme matériaux à émission de champs parce qu'ils ont un faible seuil de tension et une structure plus stable par rapport aux nanotubes mono paroi, tout en étant structurellement comparables aux MWNTs [33, 34]. Hiraoka et al. [35] ont synthétisé

10. sigle pour *Atomic Force Microscope*

une "forêt" de DWNTs en utilisant des alliages à base de Ni avec des catalyseurs Cr et Fe puis ont mesuré l'émission par effet de champ d'une cathode de CNT/buckypaper à une anode. Ils ont pu conclure que l'émission homogène venant de l'électrode de DWNT est le résultat d'un bon contact électrique entre les DWNTs et le substrat de la grille.

**Transistor à effet de champ (FET)** Des dispositifs constitués de nanotubes intégrés dans des circuits électroniques vont très probablement voir le jour dans un futur proche, si nous sommes capables de produire des nanotubes de carbone avec des dimensions et des propriétés désirées [95, 96]. Dans ce contexte, les DWNTs pourraient être des candidats idéaux pour fabriquer des nanofils s'ils ont une configuration M@S [32].

Shimada et al. [31] ont prouvé que les DWNTs qui montrent un excellent facteur de saut, sont de meilleurs canaux de FET que les SWNTs. Aussi Wang et al. [32] ont pu fabriquer des FETs composés de DWNTs de grands diamètres et ont mesuré le transport électrique pour plus d'une centaine de ces FETs. Ils pensent alors que les charges transférées dans les cellules métalliques des tubes internes écrantent celles des cellules semi-conductrices des tubes externes. Ainsi les DWNTs montrent des propriétés de transport électrique vraiment originales comparés aux SWNTs. Par conséquent, les DWNTs pourraient remplacer les SWNTs pour des dispositifs nano-électroniques bien choisis. En greffant une molécule sur un DWNT d'un FET, il est possible de quantifier le dopage effectif induit par l'excitation de la molécule, connaissant les caractéristiques du FET. Le courant provenant des différentes longueurs d'onde d'excitation peut être mesuré et corrélé aux transitions d'énergie de la molécule initiale et du DWNT. La transduction des bandes d'absorption optiques de la molécule greffée sur le DWNT est alors améliorée, comme dans le cas des nanofils de Si [97]. Il est aussi possible de mesurer le temps de réponse du dispositif et la reproductibilité en excitant plusieurs fois la molécule.

## 1.2 Méthodes de caractérisation des DWNTs

Dans cette section, nous présentons l'état de l'art portant sur les différentes techniques et outils servant à caractériser les nanotubes de carbone et plus précisément les DWNTs.

Le microscope électronique en transmission (MET) distingue sans ambiguïté les différentes informations structurales du tube comme le motif de diffraction car les électrons traversent intégralement l'échantillon. Cet instrument de pointe nécessite l'utilisation d'échantillons transparents aux électrons qui sont récupérés après avoir traversé l'échantillon. D'autres méthodes expérimentales permettent de caractériser les nanotubes de carbone. Parmi elles, la microscopie à effet tunnel et la spectroscopie tunnel à balayage (STM/STS<sup>11</sup>) ont montré des résultats intéressants en offrant la possibilité de combiner des images de résolution atomique avec une mesure directe de la densité d'états locale. Une autre technique de caractérisation, cette fois-ci indirecte et non destructive, est la spectroscopie Raman qui permet une investigation locale de la structure externe d'un matériau [98]. Une caractérisation complète suppose de balayer toute la gamme de longueur d'onde du visible. Une autre caractérisation indirecte est possible avec la spectroscopie d'absorption optique qui se révèle être un outil puissant et facile à mettre en œuvre malgré le caractère inhomogène des transitions optiques observées. Quand les nanotubes sont semi-conducteurs, il est possible d'avoir un signal de photoluminescence [99, 100].

Ces techniques de caractérisation sont détaillées dans les sous parties qui suivent en sachant que la liste n'est pas exhaustive.

---

11. *Scanning Tunneling Spectroscopy* en anglais

### 1.2.1 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les dimensions nanométriques des tubes empêchent leur observation par des microscopes d'optique traditionnelle (microscopes photoniques) où la meilleure résolution que l'on puisse atteindre est proche du micron [101]. Cependant, ces mêmes raisons limitatives dans le cas de l'optique constituent le meilleur atout pour l'emploi de la microscopie électronique en transmission qui atteint une résolution atomique. Les nanotubes de carbone se sont avérés être des objets modèles pour ce type de microscopie du fait de leur faible épaisseur et de leur stabilité sous le faisceau d'électrons quand ces derniers ne sont pas trop accélérés ( $< 200$  kV).

Même si le principe d'un MET sera plus largement expliqué dans le chapitre 2, on peut déjà donner quelques caractéristiques de cette technique d'investigation directe. Le MET fonctionne selon le même principe qu'un microscope optique : un faisceau d'ondes-particules est observé après avoir traversé et interagi avec l'objet à étudier. Les différences essentielles proviennent de la nature du faisceau incident (pour la microscopie électronique il s'agit d'électrons au lieu de photons), des technologies qui en découlent (des lentilles électromagnétiques à la place des lentilles optiques traditionnelles), d'un vide poussé (vide secondaire autour de  $10^{-7}$  Torr) qui est nécessaire du fait de la forte interaction entre les électrons et la matière et des échantillons minces (épaisseur proche de la dizaine de nanomètre).

L'observation des nanotubes de carbone qui nous occupe nécessite des radiations qui possèdent une longueur d'onde égale ou inférieure aux dimensions de ces objets, justifiant l'emploi des microscopes électroniques à la place des microscopes photoniques. Grâce à l'analyse des images et des figures de diffraction, le MET est une technique autorisant l'accessibilité locale aux informations structurales des nanotubes et donc des DWNTs : le nombre de parois, le diamètre et si le microscope est de haute résolution, l'information atomique donnant l'hélicité du tube et donc la nature électronique du tube.

Comme cette technique d'investigation permet d'obtenir la caractérisation directe et quantitative des nanotubes, elle se différencie des mesures de spectroscopie d'absorption optique, Raman et de photoluminescence qui sont des méthodes indirectes. Plusieurs études combinant l'analyse des images haute résolution et la diffraction électronique de SWNTs individuels permettent d'obtenir sans ambiguïté leurs indices chiraux  $(n, m)$  [102, 103, 104] et ce indépendamment de leur nature électronique. Le MET est ainsi considéré comme une technique fiable qui permet une analyse directe et complète des nanotubes.

Le Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR ou HRTEM<sup>12</sup>) a déjà été utilisé pour caractériser structurellement des DWNTs en extrayant directement les informations contenues dans sa figure de diffraction [73, 103, 105, 106, 107]. Cependant cette approche nécessite d'avoir des échantillons présentant des tubes assez longs et isolés pour obtenir avec précision l'hélicité de ces objets individuels. Il est alors compliqué de réaliser une statistique significative de l'hélicité sur des échantillons de DWNTs dispersés comme cela est le cas pour nos échantillons. Notre méthode de caractérisation totale des DWNTs s'affranchit des contraintes de dispersion des nanotubes relatives aux mesures de diffraction directe et s'appuie exclusivement sur les images haute résolution fournies par le METHR.

Cette méthode sera expliquée plus largement au cours du chapitre 3.

---

12. *High Resolution Transmitting Electron Microscope* en anglais



### 1.2.2 Microscopie à effet tunnel (STM)

Le STM permet de connaître la structure atomique et l'hélicité d'un nanotube de carbone et plus particulièrement d'un DWNT isolé en analysant à la fois son image STM et les informations de la spectroscopie tunnel à balayage [108, 109]. En 1998, Wildöer [19] et Odom [20] présentent pour la première fois des images STM de nanotubes mono paroi avec une résolution atomique ainsi que leur densité d'états locales mesurées.

Le principe du STM est le suivant : une pointe balaie la surface du matériau et la hauteur  $z$  de cette pointe est ajustée en temps réel via un système d'asservissement, afin de maintenir un courant tunnel constant. Pour cela, avec un système de positionnement de grande précision réalisé à l'aide de piézoélectriques, on place une pointe conductrice en face de la surface du matériau à étudier et l'on mesure le courant résultant du passage d'électrons entre la pointe et la surface par effet tunnel. Ce courant varie exponentiellement en fonction de la distance séparant la pointe de la surface, avec une distance caractéristique de quelques dixièmes de nanomètres. Au moyen d'une boucle de rétroaction, la pointe se déplace sur l'échantillon et on ajuste la hauteur de celle-ci de manière à conserver une intensité du courant tunnel constante. On peut alors déterminer le profil de la surface avec une précision inférieure aux distances inter-atomiques. Cependant, pour ce faire, l'échantillon ne doit présenter aucune impureté en surface et être bien dispersé sur un substrat plat pour pouvoir effectuer des mesures STM. Si ces conditions sont respectées, il est alors possible d'avoir accès directement à la structure électronique des différentes couches du nanotube (densité d'états locale) via la conductance tunnel normalisée ( $dI/dV$ ) telle qu'elle est mesurée par les expériences STM et STS [108]. Les courbes  $dI/dV$  permettent d'obtenir les singularités de van Hove des nanotubes et les natures métalliques ou semi-conductrices des tubes peuvent être clairement différenciées. Il est possible de déterminer les indices d'Hamada ( $n, m$ ) en combinant les mesures spectroscopiques et les images topologiques [110]. Il est aussi possible d'identifier la contribution du tube interne d'un DWNT et d'extraire son hélicité sur la base des singularités de van Hove dans les spectres de densité d'états révélés par STS [108] (voir figure 1.14). Cependant la principale limite du STM est d'avoir des échantillons présentant des nanotubes bien isolés et sans défaut, ce qui n'est pas essentiel pour une analyse en MET.

### 1.2.3 Spectroscopie d'absorption optique

Parmi toutes les caractérisations faites de nanotubes, la spectroscopie optique (photoluminescence, Raman, absorption...) est une des plus sensibles aux défauts et aux effets d'environnement. Ces différentes techniques ont été largement exploitées pour déterminer la qualité cristalline, la distribution en diamètre, la nature électronique et même l'hélicité d'un SWNT [31] mais aussi d'un DWNT [111, 112].

Dans ce contexte, la spectroscopie d'absorption est un outil puissant de caractérisation des échantillons de nanotubes de carbone. Cette technique est basée sur l'absorption de la radiation émise par une source de lumière bien définie spectralement. La figure 1.15 montre le spectre d'absorption optique de SWNTs. Les pics visibles sur le spectre correspondent aux différentes transitions énergétiques des tubes présents dans l'échantillon. Les chercheurs qui travaillent sur la synthèse des nanotubes de carbone utilisent souvent cette technique de spectroscopie pour évaluer rapidement le diamètre moyen des échantillons, la largeur de distribution en diamètre, ainsi que l'abondance des différents types de nanotubes [113, 114]. Malgré l'engouement international pour les nanotubes de carbone depuis plus d'une vingtaine d'années, certaines de leurs propriétés élémentaires n'ont toujours pas pu être proprement mesurées comme l'efficacité de l'absorption optique et en particulier de sa variation avec la géométrie du nanotube considéré [114, 115].

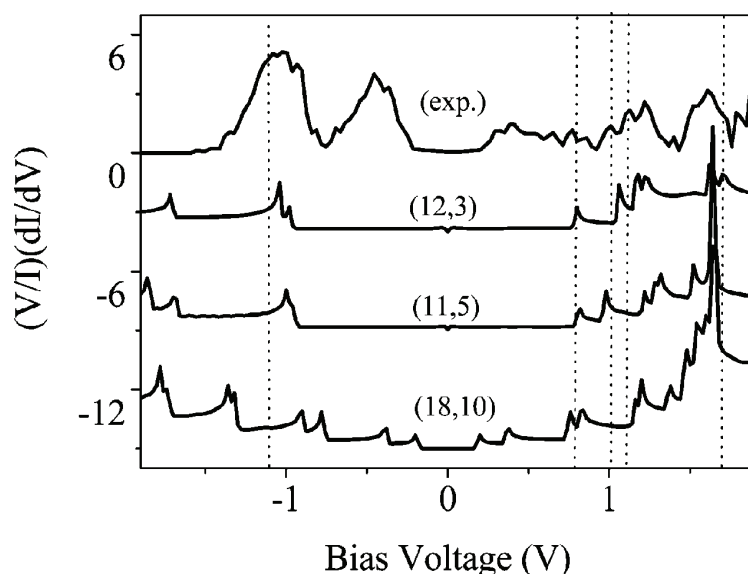


FIGURE 1.14 – Densités d'états expérimentale et calculée d'un nanotube (18,10) correspondant au tube externe d'un DWNT et densités d'états calculées pour deux hélicités possibles du tube interne (12,3) et (11,5), d'après la référence [22].

with respect  
Therefore, the  
layers is we  
interlayer in  
that the space  
than the typical  
nm). Also, they  
do not seem to  
constituent the  
between the

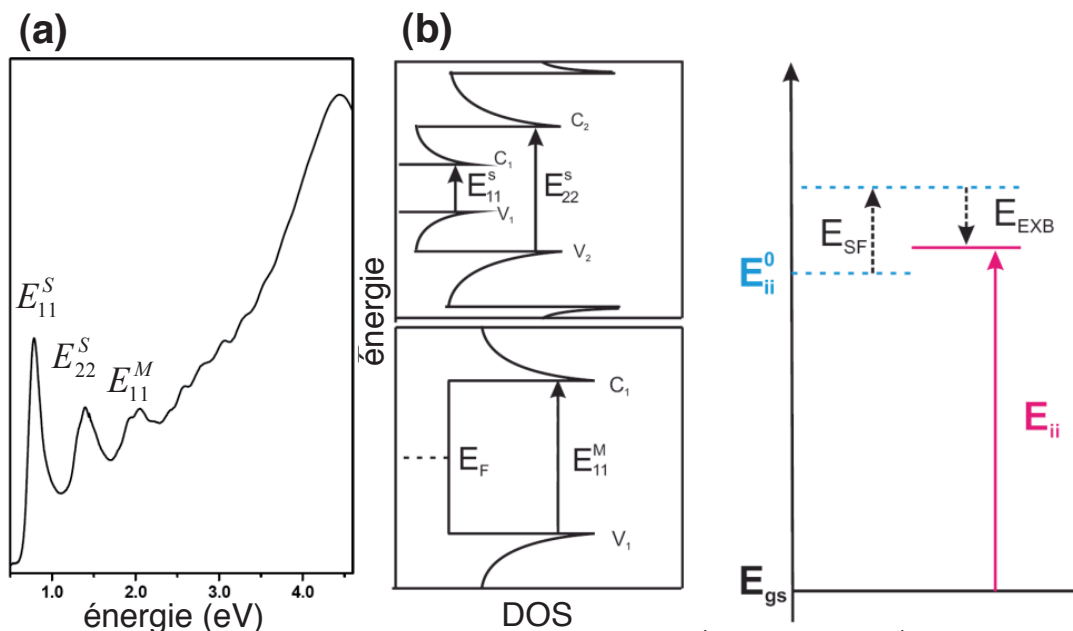


FIGURE 1.15 – (a) Spectre d'absorption optique d'un échantillon de SWNTs montrant trois pics associés aux transitions  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  et  $E_{11}^M$  correspondant respectivement à la première et deuxième transition optique de SWNTs semi-conducteurs et à la première transition optique de SWNTs métalliques. (b) Correspondance entre transitions optiques et densité d'états d'un nanotube de carbone semi-conducteur (haut) et métallique (bas).  $E_F$  est le niveau de Fermi, C et V indiquent respectivement la bande de valence et la bande de conduction.

induce the  
by theory.  
Some of  
not account  
tions of the  
understood.  
explanation  
taken at ma

Une bonne connaissance de cette absorption est pourtant essentielle pour le développement de la plupart des applications opto-électroniques. La difficulté réside dans la grande diversité (en terme de géométrie) des objets produits lors de la synthèse et l'impossibilité pratique de déterminer la proportion de chacune des espèces. Même si cette difficulté a pu être contournée grâce à une méthode innovante basée sur la luminescence des nanotubes [114], il est préférable de coupler l'absorption optique avec une caractérisation par microscopie électronique pour être capable rapidement de fournir des informations aussi précise que la nature électronique d'un DWNT comme nous le montrerons dans le chapitre 5.

### 1.2.4 Spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée d'un photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration du matériau concerné.

256 R. Saito et al.

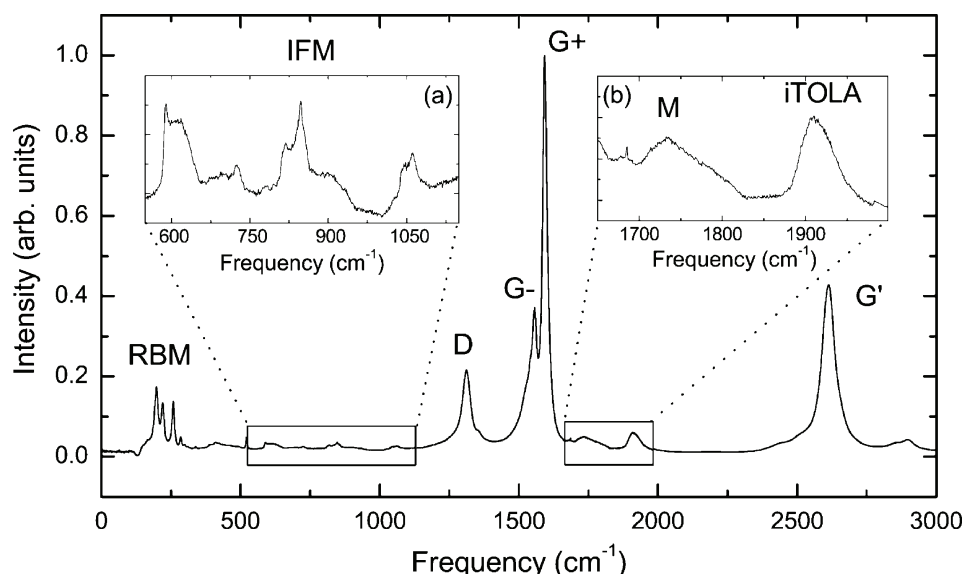


FIGURE 1.16 Spectre Raman d'un fagot de SWNTs de type HiPco obtenu avec une énergie d'excitation laser  $E_{\text{laser}} = 1.96 \text{ eV}$ , d'après la référence [1].

Plusieurs modes actifs sont présents dans un spectre Raman de nanotube de carbone (voir figure 1.16). Le mode RBM (Radial Breathing Mode) montre une fréquence inversement proportionnelle au diamètre du tube avec des coefficients de proportionnalité et des facteurs correctifs dépendant fortement du milieu. Le mode G (Graphite-like band) se compose de deux sous-modes  $G^-$  et  $G^+$  associés respectivement aux vibrations des atomes de carbone dans la direction perpendiculaire et parallèle à l'axe du tube. Le mode  $G^-$  est particulièrement sensible à la nature électronique. Because of its dependence on the nanotube diameter, the spectra of this mode is largely used for the characterization of the diameter distribution in a carbon-nanotube sample. The Raman intensity for the RBM is strongly enhanced when the incident or scattered light is in resonance with an excitonic transition according to (1). Thus, the Raman spectra of the RBMs for a

tronique du nanotube de carbone. Enfin, le mode D (*Disorder-induced*) relié au mode G' permet d'avoir des informations sur la densité de défauts dans le nanotube. Ainsi, la possibilité d'analyser rapidement une large gamme d'échantillons et la capacité à collecter un grand nombre de spectres avec une haute résolution en une seule mesure ont rendu la technique Raman accessible et ce pour différents domaines de la physique des matériaux. Cette spectroscopie est devenue un outil essentiel dans la caractérisation des nanotubes de carbone [116, 117, 118, 119, 120, 121, 122]. La spectroscopie Raman de résonance est un cas particuliers de l'effet Raman conventionnel qui intervient lorsque la longueur d'onde excitatrice du laser est proche de celle d'une transition électronique du matériau sondé. Les différents modes actifs sont alors fortement exaltés. La spectroscopie Raman de résonance est une sonde quantitative de tout changement dans l'environnement des tubes tels que le transfert de charge [123, 103], la pression [124] ou encore les contraintes mécaniques [125].

Ce type de spectroscopie comme la spectroscopie d'absorption optique définissent les transitions interbandes des SWNTs et sont des méthodes largement étudiées ces dernières années pour ce type de matériau. Dans le cas des DWNTs, la pression et le transfert de charge semblent affecter seulement le tube extérieur dans le cas de régime de faible couplage entre le tube interne et externe [126]. Cependant la spectroscopie Raman ne permet pas d'identifier de façon univoque les nanotubes présents dans un échantillon car elle ne détecte que les tubes résonnants et la correspondance entre la fréquence du mode RBM et le diamètre d'un nanotube n'est pas encore très bien définie. Il faut pour cela combiner les données de spectroscopie Raman avec celles issues d'autres techniques expérimentales pour permettre cette identification.

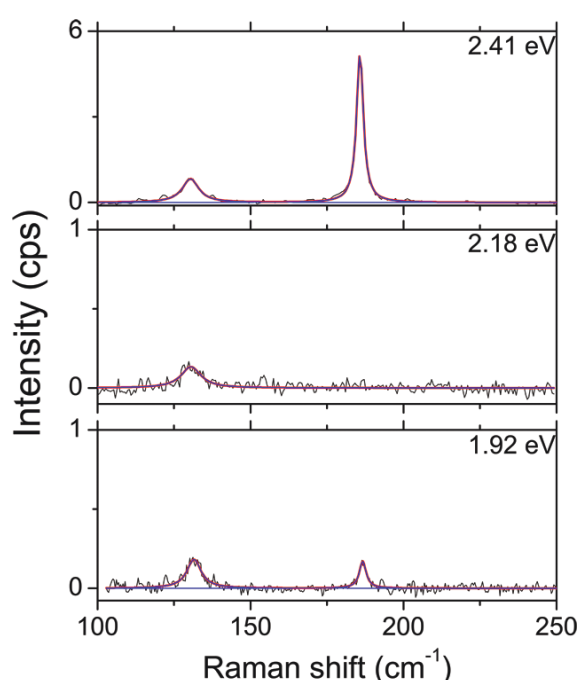
Récemment, D. Levshov et al. [73] ont montré, grâce à la spectroscopie Raman couplée à la diffraction électronique, la preuve d'un couplage entre le tube interne et externe d'un DWNT en observant un déplacement du signal RBM quand on compare la position des signaux RBM des tubes internes et externes pris indépendamment avec la position du signal RBM du DWNT (voir figure 1.17).

### 1.2.5 Photoluminescence

En science des matériaux, la photoluminescence (PL) est une méthode de spectroscopie avec laquelle il est possible d'analyser des matériaux semi-conducteurs ou isolants, en fournissant des renseignements sur les propriétés du matériau (l'énergie de bande interdite, la composition du matériau dans les alliages), les défauts superficiels radiatifs tels que les accepteurs et les donneurs, et les impuretés qui présentent des transitions internes.

Cette méthode repose sur le processus par lequel une substance absorbe des photons puis réémet des photons. Dans le cas d'un matériau semi-conducteur, le principe est d'exciter des électrons de la bande de valence avec un photon d'une énergie supérieure à l'énergie du gap, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. L'excitation fait donc passer les électrons vers un état d'énergie supérieur avant qu'ils ne reviennent par désexcitation vers un niveau énergétique plus bas avec émission d'un photon (voir figure 1.18 (a)). Après un temps très court de l'ordre de la dizaine de nanoseconde, l'électron se recombine et retourne dans la bande de valence avec émission d'un phonon (lorsque le matériau est à gap indirect), d'un photon ou dans certains cas d'un électron Auger. La spectroscopie de photoluminescence permet d'approcher les mécanismes électroniques fondamentaux ayant lieu dans les nanotubes de carbone et s'avère être un outil puissant et facile d'utilisation pour la caractérisation d'échantillons de

## Nano Letters



**Figure 2.** Low frequency range of the Raman spectra of the (12,8)@ (16,14) DWCNT measured at three excitation energies (for top to bottom: 2.41, 2.18, 1.92 eV). At the energy  $E_L = 2.41$  eV, the frequency of the signal RBM attributed to the tube interne, s'il était découplé du tube externe, est de  $186 \text{ cm}^{-1}$ . Expérimentalement on observe une fréquence RBM de  $175 \text{ cm}^{-1}$  environ, soit un décalage de  $11 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la valeur attendue qui correspond au couplage interparoi du DWNT. La figure provient de la référence [19].

**Table 1. Calculated RBM Frequencies from Two Different Relations  $\omega_{\text{RBM},1}(d) = 228/d$  (nm) and  $\omega_{\text{RBM},2}(d) = 204/d$  (nm)) + 27 (see text)**

$(n,m)$	$d$ , nm	$\omega_{\text{BLM,exp}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{RBM},2}(d)$ , $\text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{RBM},1}(d)$ , $\text{cm}^{-1}$
(12,8)	1.36	186	177	167.5
(16,14)	2.03	133	127.5	112.5

excitation energies  $E_L$ . At  $E_L = 2.41$  eV (Figure 2, top), two strong components are observed at  $133 \text{ cm}^{-1}$  (full width at half-maximum, fwhm =  $6.5 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $186 \text{ cm}^{-1}$  (fwhm =  $3 \text{ cm}^{-1}$ ), respectively. At  $E_L = 2.18$  eV, only the component at  $133 \text{ cm}^{-1}$  is observed with a very low intensity. Finally, the two peaks are retrieved at almost the same frequencies and fwhm when the excitation is tuned at 1.92 eV. At this energy, the fwhm are also comparable to those observed at 2.41 eV, i.e.,  $6 \text{ cm}^{-1}$  for

interaction between and counterphase relation  $\omega_{\text{RBM},2}(d) = 204/d + 27 \text{ cm}^{-1}$  for the found. A precise between the tubes, and interlayer distance several index-identified  $\omega_{\text{RBM}}(d)$  relation this DWCNT.

The Raman data theoretical model particular concern this context, we use model, the shift of of the individual  $228/d$  (nm) for example into account the v According to Figure 1.17, the frequency corresponds to a diameter of 1.36 nm, in good agreement with the figure, the in-phase the measured or achieved by calculation with respect to the different relations layer, namely,  $\omega_{\text{RBM}}(d) = 204/d + 27 \text{ cm}^{-1}$  for amorphous carbon such a relation. With a diameter of 2.02 nm, the frequency calculated at  $186 \text{ cm}^{-1}$  is better than  $136 \text{ cm}^{-1}$ , in better

The major drawback is the index-identified configuration to obtain statistical information one that permits in the  $\parallel \parallel$  configuration

nanotubes essentiellement mono paroi. L'excitation de photoluminescence intrinsèque de nanotubes, comme le montre l'exemple de la figure 1.18 (b), a été observée pour la première fois en 2002 sur des SWNTs de type *HiPCO* en suspension dans du  $D_2O - SDS$  [99]. Cela a pu être réalisé grâce à une micellisation de l'échantillon visant à séparer les nanotubes de carbone initialement structurés en fagots. Depuis de nombreuses études en PL ont été faites sur les SWNTs semi-conducteurs [127, 128].

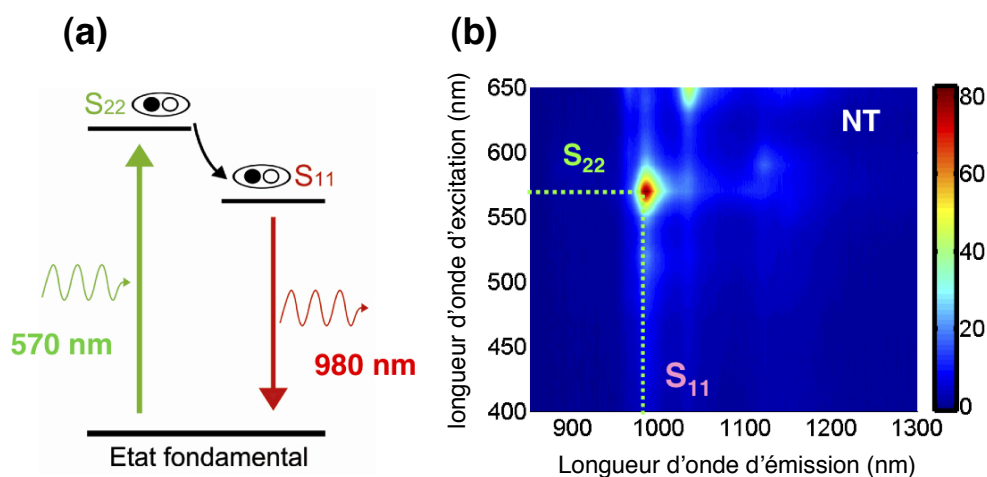


FIGURE 1.18 – (a) Principe général de la photoluminescence. (b) Carte de photoluminescence d'un nanotube de carbone semi-conducteur, provenant de la référence [99].

Seules quelques tentatives ont été proposées pour appliquer cette technique au cas des DWNTs. Certaines publications montrent une luminescence du tube interne [129] tandis que d'autres affirment qu'il s'agit de l'émission de certains SWNTs présents dans les échantillons [130, 131]. La question principale est de savoir si le transfert d'énergie s'effectue bien du tube interne vers le tube externe, ce qui n'est toujours pas clair actuellement. Comme pour la spectroscopie d'absorption optique, il est important de noter que l'obtention de DWNTs de petits diamètres en très grande proportion est un point clé pour mener à bien ces études spectroscopiques. Ces limitations de taille sont d'origine instrumentale. Comme expliqué précédemment, les énergies de transitions optiques sont inversement proportionnelles au diamètre des nanotubes. Ainsi, plus le diamètre est grand, plus le décalage spectral des transitions optiques vers le domaine infrarouge est important et devient impossible à traiter par des détecteurs communs.

### 1.3 Conclusion et démarche de recherche

L'étude bibliographique que nous venons de présenter au sujet des nanotubes de carbone et puis plus précisément des DWNTs montre à quel point leur avenir, même plus de vingt ans après leur découverte, semble prometteur. Leur structure particulière qui se définit comme deux SWNTs imbriqués l'un dans l'autre de façon concentrique en fait un matériau idéal pour comprendre l'interaction qui existe entre le tube interne et externe et ceci afin de mieux cerner leurs propriétés physiques et envisager des applications dans divers domaines pour ce type de matériau toujours en devenir. La synthèse de DWNTs par CVD devient de plus en plus maîtrisée avec des taux de DWNTs pouvant atteindre les 80% même si la gamme de diamètres externes

des DWNTs synthétisés reste encore relativement large (entre 1,5 et 5 nm), ne permettant pas d'obtenir des données spectrales pour les DWNTs avec un diamètre externe supérieur 2,5 nm. De plus le contrôle de l'hélicité des tubes internes et externes des DWNTs pendant la croissance est une question ouverte à laquelle certains groupes de recherche se sont intéressés dans le cas des SWNTs [132, 133, 134].

Actuellement, la plupart des chercheurs se concentrent sur le SWNT qui est vu comme le système tubulaire carboné nanométrique le plus simple alors que l'interaction entre les feuillets d'un DWNT rajoute une complexité certes, mais qui peut être considérée comme une fonctionnalité supplémentaire. En effet, l'interaction et le couplage existant entre les deux parois lui confèrent d'autres propriétés optiques et électroniques différentes du SWNT. On retrouve aussi ce type d'interaction dans le cas du graphène bicouche. Cependant la courbe induite par la structure du DWNT et l'arrangement atomique propre à chaque DWNT confère à ce matériau un caractère soit métallique soit semi-conducteur, ce qui ouvre un large champ d'opportunités pour l'opto-électronique et la fabrication de dispositifs nanométriques originaux et performants. Comme les propriétés de ce matériau sont intimement liées à sa structure, il est nécessaire de pouvoir le caractériser structurellement pour mieux comprendre le couplage électronique existant entre le tube interne et externe. Plusieurs méthodes de caractérisation présentées précédemment sont étudiées sur des échantillons de DWNTs de plus en plus adaptés aux différentes techniques afin de faire le lien propre à ce type de matériau, entre structures et propriétés.

Ce travail de recherche s'inscrit donc dans cette problématique. Il a pour objectif d'étudier le couplage entre les parois d'un DWNT en développant une méthode de caractérisation originale basée essentiellement sur la microscopie électronique en transmission de haute résolution, et d'établir les corrélations existantes entre la structure des DWNTs et leurs propriétés électroniques et optiques en combinant une approche en MET et en spectroscopie d'absorption optique. Dans un premier temps, nous expliquons dans le chapitre 2 tous les outils et méthodes nécessaires à l'analyse des nanotubes de carbone pour nous intéresser dans le chapitre 3 à l'étude en détail et systématique d'échantillons contenant des DWNTs synthétisés par CVD en suivant une méthode de caractérisation propre à ma thèse. Celle-ci consiste à comparer des images haute résolution de DWNTs et leurs figures de diffraction numériques avec des images haute résolution et des transformées de Fourier de DWNTs simulées. Puis, en partant de simulations de graphène bicouches, nous avons abordé dans le chapitre 4 l'étude énergétique des DWNTs en simulant à l'aide d'une approche empirique intégrant les liaisons faibles de type van der Waals, certaines structures de DWNTs choisis. La dernière partie de nos travaux, correspondant au chapitre 5, a porté sur l'étude optique des DWNTs triés en combinant la spectroscopie d'absorption optique et des statistiques en diamètre et en hélicité réalisées grâce au MET de haute résolution. Les nanotubes de carbone présents dans les échantillons bruts ont été différenciés par nombre de parois, diamètre et nature électronique selon une méthode de tri initialement adaptée aux SWNTs.





## Chapitre 2

# Analyse expérimentale : outils et méthodes

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes techniques expérimentales et théoriques employées au cours de la thèse. On évoquera ainsi leurs principes et les divers types d'informations susceptibles d'être obtenus. Dans un premier temps, nous présenterons la façon dont nos échantillons ont été synthétisés et décrirons la méthode de tri chimique nous permettant de différencier des nanotubes par nombre de parois, diamètre et nature électronique. Puis, à travers un descriptif détaillé du microscope électronique en transmission, nous verrons comment cette technique de caractérisation, appliquée aux nanotubes de carbone, peut révéler les informations structurales de ce matériau unidimensionnel. A cela s'ajoutera un volet sur la technique de spectroscopie d'absorption optique permettant d'étudier les bandes énergétiques des nanotubes de carbone. Enfin, nous concluons ce chapitre en introduisant la simulation atomistique du couplage entre les parois d'un DWNT réalisée à l'aide d'une approche empirique pour décrire l'interaction faible de type van der Waals.

### 2.1 Synthèse et tri des nanotubes de carbone

#### 2.1.1 Synthèse de l'échantillon étudié

Un grand intérêt se développe actuellement pour les DWNTs alors que leurs propriétés physiques, reliées en grande partie à l'interaction existante entre le tube interne et externe, sont encore mal explorées expérimentalement. Un défi dans ce domaine est d'avoir une source de nanotubes enrichis en DWNTs en diminuant au maximum les populations de mono et multiparois. Une telle source de DWNTs peut être obtenue soit par croissance sélective [135] soit par des techniques de tri [123, 136, 137] bien que la combinaison de ces deux méthodes semble actuellement la seule façon d'obtenir des échantillons de nanotubes avec 100% de DWNTs.

Le groupe d'Emmanuel Flahaut, situé au CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) à Toulouse est reconnu internationalement pour réaliser une croissance très sélective des nanotubes de carbone en les synthétisant par décomposition catalytique en phase vapeur [138, 139]. Le CIRIMAT a été le premier à publier au début des années 2000 une méthode permettant, à l'aide de cette technique de synthèse, d'obtenir des DWNTs de grande pureté à l'échelle du gramme [139]. Son principe repose sur la décomposition thermique du méthane  $\text{CH}_4$  sur un catalyseur qui est une solution de  $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  contenant des oxydes de molybdène. Ce catalyseur à base d'oxyde de magnésium peut être facilement séparé des nanotubes de car-

bone pour laisser ces derniers propres à l'échelle du gramme avec un taux de 77% de DWNTs. De plus, en utilisant en faible quantité du molybdène, le rendement de CNTs est amélioré et on observe une augmentation de la sélectivité en DWNTs de quelques pourcentages. Tous mes échantillons de nanotubes proviennent de cette méthode de synthèse grâce à une collaboration entre le LEM et le CIRIMAT.

Depuis sa mise au point initiale, cette méthode a été réutilisée par de nombreux groupes de recherche et a été une source d'inspiration pour de nombreux articles dans le domaine de la synthèse par CVD de nanotubes de carbone mais n'a jamais pu être améliorée, le rendement étant beaucoup plus faible dans le cas d'une pureté supérieure revendiquée. Une quantification précise de la proportion de DWNTs par rapports aux autres types de nanotubes de carbone peut être résolue en utilisant un MET [139].

### 2.1.2 Tri des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone synthétisés actuellement présentent une variation significative de leur diamètre et de leur hélicité. Ces variations structurales se traduisent par des changements radicaux dans leur comportement électroniques et optiques [80, 140]. L'hétérogénéité structurale inévitable des nanotubes synthétisés empêche leur application généralisée comme pour la fabrication de transistors à effet de champ de haute performance, d'émetteurs/récepteurs opto-électroniques proche infrarouge, de capteurs chimiques, de matériaux pour les interconnexions dans les circuits intégrés ou encore d'additifs conducteurs dans les composites [80]. En conséquence, l'utilisation de nanotubes de carbone restera limitée tant qu'il ne sera pas possible de les produire en grande quantité de façon monodisperse en structure et donc en propriété.

Pour résoudre ce problème d'hétérogénéité et permettre l'avancée de nouvelles technologies à base de nanotubes de carbone, des approches par tri chimique se sont développées ces dernières années pour séparer ces matériaux par diamètre, bande interdite et nature électronique (métallique et semi-conducteur).

L'une d'entre elles est la chromatographie qui permet, suivant l'interaction entre les nanotubes et un gel spécifique, de pouvoir séparer par nature électronique et indices d'Hamada les SWNTs non triés [141, 142, 143]. Plus récemment cette méthode a pu être étendue au cas des DWNTs [144].

Une autre méthode, l'électrophorèse, permet de différencier des molécules ou protéines chargées après leur déplacement dans un champ électrique. Appliquée aux SWNTs, cette technique différencie les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs [145, 146, 147, 148]. On peut citer d'autres méthodes, moins classiques, comme celle employée par Arnold et al. [149] qui ont utilisé des brins d'ADN enroulés autour de SWNTs pour pouvoir les trier. Cependant les brins d'ADN montrent une stabilité limitée dans des gradients de densité et ne résistent pas mécaniquement à des centrifugations répétées. De plus, le coût de ces oligomères bien spécifiques est prohibitif du fait de leur rareté.

Enfin la méthode plus courante pour trier des nanotubes de carbone est d'utiliser la technique du gradient de densité par ultracentrifugation (DGU<sup>1</sup>). Les premiers tris chimiques par centrifugation de nanotubes de carbone ont été proposés pour la première fois en 2002 par M.J. O'Connell et al. [150] pour effectuer des mesures de photoluminescence sur des nanotubes semi-conducteurs.

---

1. sigle pour *Density Gradient Ultracentrifugation* en anglais

FIGURE 2.1 – (a) Schéma de l'encapsulation de SWNTs par des surfactants et principe du tri (où  $\rho$  est la densité). (b) Photographie du tube à essai contenant les différentes couches de tri après centrifugation. Chaque couche est constituée de SWNTs dans la même gamme de diamètre et est associée à un spectre d'absorption qui lui est propre.

Par ailleurs, il est possible d'isoler de façon plus fine des chiralités spécifiques de SWNTs par séparation en plusieurs gradients de densités successifs. En outre, pour les SWNTs, l'adsorption des surfactants est réversible et compatible avec une large gamme de diamètres de tubes. Plus important encore, la relation structure-densité de SWNTs peut être facilement contrôlée en faisant varier la concentration de surfactant. Par exemple, en utilisant des mélanges de deux surfactants qui s'adsorbent de manière compétitive à la surface de DWNTs, il est possible de réaliser une séparation entre tubes métalliques et semi-conducteurs.

Comme pour les SWNTs, les DWNTs montrent une grande variété de structure qu'il est nécessaire de savoir différencier pour exploiter leurs propriétés physiques. La technique de tri que nous venons d'introduire a été adaptée à nos échantillons de nanotubes contenant des DWNTs. Elle sera expliquée en détail dans le chapitre 5.

## 2.2 Présentation de la Microscopie Électronique en Transmission (MET)

### 2.2.1 Microscopie électronique en transmission conventionnelle

#### 2.2.1.1 Introduction

Notre expérience corporelle au quotidien nous a permis de mieux connaître le monde qui nous entoure. Dans cette exploration de notre espace sensoriel, la vision joue un rôle prépondérant dans la mesure où, grâce à la stéréoscopie du système oculaire, elle permet de nous situer dans son intégration à trois dimensions. Si riche soit-elle, cette perception visuelle n'offre qu'un champ limité d'exploration et depuis longtemps l'homme s'est ingénié à réaliser des outils permettant de dépasser ces limites. Le biologiste cherchant à comprendre la relation entre la structure et la fonction de la matière vivante ainsi que le physicien voulant expliquer les propriétés macroscopiques des matériaux à partir de leur microstructure, tous ont besoin d'observer des détails qui se situent très au-delà des limites de l'oeil humain. Aux insuffisances de l'oeil pour détecter des détails de plus en plus fins, le premier remède fut la loupe, cet instrument taillé ingénieusement dans un matériau transparent et capable de délivrer d'un objet son image agrandie.

Pour aller plus loin dans le monde du petit, la microscopie fit son apparition au cours du XVII<sup>e</sup> siècle et comme l'indique son étymologie (du grec *mikros*, petit, et *skopein*, examiner), cette technologie permet l'examen détaillé d'objets ou de détails invisibles à l'oeil nu. L'approche évidente fut d'utiliser dans un premier temps un microscope utilisant la lumière, appelé microscope photonique et dont l'utilisation est essentielle dans le domaine biomédical, biologique ou encore dans celui de la physique pour apprécier des détails de l'ordre du micromètre. Mais pour dépasser cette limite de taille, fixée par la longueur d'onde de la lumière, il est nécessaire de recourir à d'autres techniques. En effet, les performances de tout instrument d'optique sont limitées par son pouvoir de résolution. Autrement dit, en dessous d'une certaine taille, on ne peut plus discerner les détails. Ce n'est qu'au début du XIX<sup>e</sup> siècle que le grand opticien allemand Ernst Abbe a montré que le pouvoir de résolution de tout microscope avait une limite physique dont la valeur est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière utilisée. On peut donc examiner confortablement des objets tant que leurs dimensions restent plus grandes que cette limite. Pour aller au-delà de détails micrométriques, il fallait donc disposer d'un rayonnement ayant une longueur d'onde encore plus courte que celle de la lumière visible ( $\lambda$  compris

entre 400 et 800 nm). On pense en premier lieu aux rayons X voire aux rayons  $\gamma$ , car tout comme la lumière visible, ce sont des rayonnements électromagnétiques mais de longueur d'onde bien plus courte. Malheureusement, faute de lentilles capables de les focaliser, ils ne peuvent pas être utilisés pour l'imagerie.

Dans les années 1920, deux découvertes majeures allaient ouvrir des voies nouvelles : en 1923, Louis de Broglie associe à toute particule une longueur d'onde dont la valeur est déterminée par son impulsion, et quelques années plus tard, en 1927, Hans Busch montre qu'une bobine circulaire focalise un faisceau d'électrons selon la même loi qui gouverne la focalisation de la lumière par une lentille de verre. La longueur d'onde associée à des électrons convenablement accélérés est très courte : quelques picomètres seulement pour une énergie électronique de l'ordre d'une centaine de kiloélectron-volts (keV). Ainsi, un microscope dans lequel le faisceau de photon serait remplacé par un faisceau d'électrons devrait donc permettre de rendre visibles des structures bien plus petites que celle que l'on peut voir avec un microscope photonique. C'est ainsi qu'en 1932, Ernst Ruska et Max Knoll obtinrent les premières images à l'aide d'un microscope électronique primitif, avec une résolution de l'ordre de 10 nm, bien que cette limite de résolution dans la pratique ne soit pas aussi petite que la longueur d'onde réduite aurait pu le faire espérer. Afin d'obtenir des financements supplémentaires, ils cherchèrent à développer la microscopie électronique industriellement. À la suite de discussions avec les entreprises Carl Zeiss et Siemens, cette dernière fut choisie et le développement commença en 1937. À partir de 1939, les premiers microscopes furent fabriqués en série par Siemens. Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les microscopes électroniques se développent de manière importante et sont principalement fabriqués par les entreprises européennes, comme Zeiss, Philips (depuis fusionné avec FEI) et japonaises, comme JEOL et Hitachi.

Dès lors, le principale objectif des chercheurs dans le domaine a été d'améliorer la résolution du microscope électronique pour atteindre la résolution atomique. Dans ce sens, il a été proposé d'agrandir la colonne du microscope (qui pouvait atteindre une dizaine de mètres) pour pouvoir suffisamment accélérer les électrons et ainsi améliorer la résolution. Après cette course au gigantisme, on a pris plutôt le parti d'améliorer l'optique du microscope électronique et en particulier les lentilles objectif et condenseur. Ce n'est qu'en 1998 qu'une collaboration entre Harald Rose, Maximilian Haider, Knut Urban et Johannes Buchmann permet de mettre au point des correcteurs d'aberration de ces lentilles intégrés au microscope électronique. Ce correcteur sert à modifier le facteur caractérisant l'aberration sphérique des lentilles objectif et condenseur et à améliorer ainsi la résolution du microscope jusqu'à l'angström, voire la fraction d'angström. La résolution atomique est alors atteinte. Plusieurs améliorations concernant la source d'électron ont été développées. On peut citer le monochromateur qui permet de rendre le faisceau d'électron plus monochromatique ou encore le canon à effet de champ qui a pour rôle d'améliorer la cohérence du faisceau.

### 2.2.1.2 Principe du MET

Le microscope photonique et le MET fonctionnent selon le même principe général : un faisceau d'ondes-particules est observé après avoir traversé et interagi avec l'objet à étudier. Les différences essentielles proviennent 1) de la nature du faisceau incident : des électrons pour le MET et des photons pour le microscope photonique, 2) des technologies qui en découlent : des lentilles électromagnétiques à la place des lentilles optiques traditionnelles, un vide poussé (secondaire autour de  $10^{-7}$  Torr) nécessaire du fait de la forte interaction entre les électrons et la

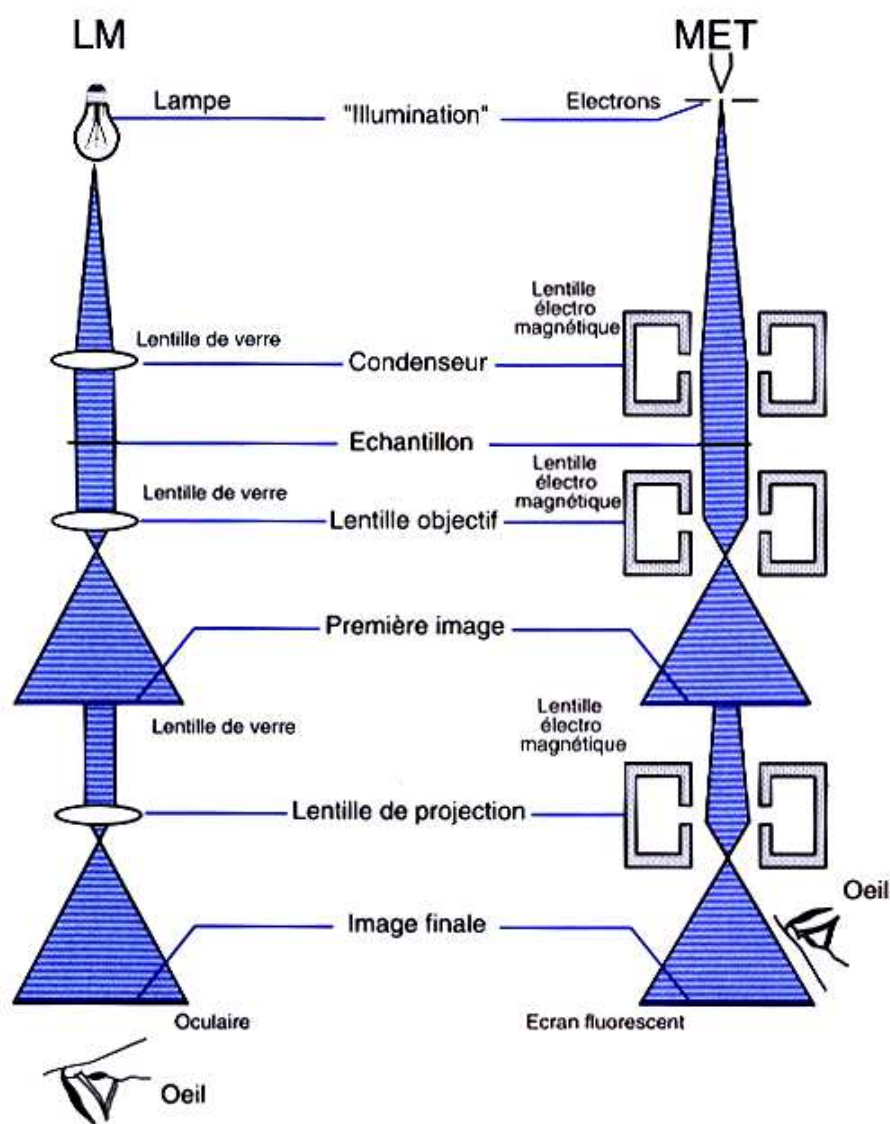
mat

char  
(env  
cons  
diff

## microscopie électronique en transmission (TEM-STEM)

observation de la microstructure, de la structure cristallographie (et

TEM → image directe co



résolution :

$$r_{\min} = 0,$$

aberration  
sphérique  
(3mm)

$$r_{\min} \text{ de } 0 \rightarrow 0,$$

FIGURE 2.2 – Schéma d'un microscope photonique (gauche) comparé au schéma d'un microscope électronique en transmission (MET) conventionnel de type Philips CM20 (droite).

Pour bien comprendre ce processus, nous allons présenter le principe général de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission. La figure 2.2 montre le schéma d'un MET et

de ses différents composants comparé à un microscope photonique classique. Il est constitué de trois parties principales : la colonne électronique, le système de vide et les composantes électroniques nécessaires comme les lentilles condenseurs, la lentille objectif, les lentilles de projection et le générateur à haute tension pour la source d'électrons. À l'aide de ce schéma, on peut expliquer la formation d'une image qui se divise en quatre étapes, allant de la formation du faisceau d'électrons à l'acquisition de l'image finale, en passant par l'interaction entre l'électron incident et l'objet, et la formation de l'image proprement dite.

### Formation du faisceau d'électrons incidents

- La source d'électron est un filament de  $LaB_6$  (mono-cristal en hexaborure de lanthane) ou un canon à émission de champ. Dans le cas du filament, les électrons sont émis par effet thermoélectrique : le cristal de  $LaB_6$  est chauffé à une température comprise entre 1400K et 2800K sous vide secondaire (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$  Pa), en même temps qu'une très haute différence de potentiel est appliqué entre le filament et l'anode, de telle façon que les électrons sont extraits du nuage entourant le filament et accélérés en direction de l'anode. Celle-ci est percée d'un trou dans lequel les électrons passent à grande vitesse. Cette émission thermoélectrique possède une faible dispersion en énergie ( $\Delta E$ ) autour d'1 eV. Dans le cas du canon à émission de champ, le processus est différent. On utilise généralement une pointe à émission de champ comme un mono-cristal de tungstène W orienté [100]. L'extraction des électrons s'opère par émission de champ à une température plus basse autour de 1000K sous l'effet d'une tension d'accélération de quelques kV. Le faisceau est alors beaucoup plus cohérent (faible dispersion énergétique) et la brillance bien meilleure mais l'utilisation d'une telle pointe nécessite un vide de meilleure qualité ( $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  Pa).

Dans les deux cas, les électrons sont ensuite accélérés par application d'une différence de potentiel comprise entre 80kV et 200kV selon le microscope. Une fois accélérés, les électrons sont focalisés par le diaphragme condenseur et par un ensemble de lentilles condenseurs. Le rôle de ce système condenseur est d'ajuster la divergence du faisceau (faisceau parallèle ou convergent) et de fixer la taille de la sonde. Il est composé d'une série de lentilles électromagnétiques dont la distance focale peut être ajustée en modifiant le courant d'alimentation et d'un diaphragme condenseur qui permet de limiter la divergence du faisceau en n'en sélectionnant qu'une partie.

À cette étape, quand on se place en condition d'illumination parallèle, le faisceau d'électrons peut être vu comme une onde plane monochromatique qui s'exprime comme :

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \exp(2i\pi \mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

avec  $\mathbf{K}_0$  le vecteur d'onde dont la norme est égale à  $1/\lambda$  ( $\lambda$  étant la longueur d'onde des électrons incidents<sup>2</sup>)

### Interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon

- L'échantillon se présente sous la forme d'une lame mince ou d'un dépôt solide sur une grille cuivre-carbone de MET. Son épaisseur doit être de l'ordre de la dizaine de nanomètres afin de limiter les interactions inélastiques avec le faisceau. À la traversée de l'échantillon, le faisceau d'électrons subit plusieurs types d'interactions (voir figure 2.3) :

---

2.  $\lambda = 12,02643/(E_0 + 0,9785 \cdot 10^{-6} E_0^2)$  avec  $E_0$  la tension d'accélération des électrons en keV

- des interactions élastiques où les électrons ne perdent pas d'énergie. Ces interactions se décomposent en deux contributions : le faisceau transmis (pas d'interaction avec l'objet) et les faisceaux diffractés par les plans cristallins du matériau. Ces interactions sont celles utilisées en imagerie conventionnelle, en imagerie haute résolution et en diffraction.
- des interactions inélastiques où les électrons transfèrent une partie de leur énergie aux électrons des atomes de l'échantillon. Ces interactions sont celles utilisées dans la technique de spectroscopie de pertes d'énergie (EELS<sup>3</sup>)
- émission de rayons X lors de la désexcitation des électrons de coeur des atomes de l'échantillon (interactions inélastiques). Ces rayons X sont utilisés dans la technique de caractérisation de dispersion d'énergie X (EDX<sup>4</sup>).

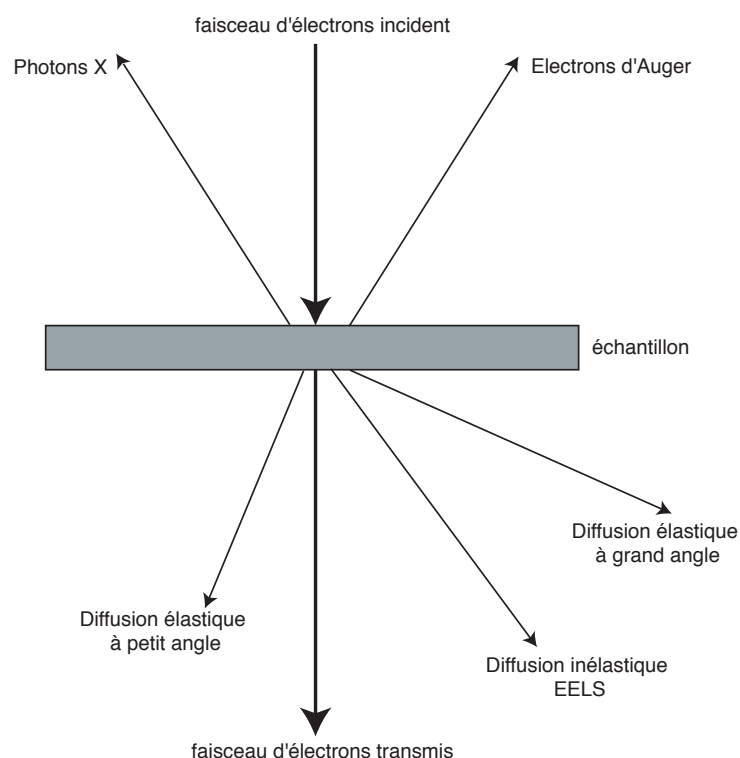


FIGURE 2.3 – Nature des signaux résultant de l'interaction électrons-matière

Il est important de comprendre que, grâce à des forces électrostatiques coulombiennes, les électrons interagissent fortement à la fois avec le nuage électronique et le noyau des atomes. Si le potentiel atomique que sentent les électrons est  $V(\mathbf{r})$ , appelé "champ cristallin", la fonction

3. sigle pour *Electron Energy-Loss Spectroscopy*

4. sigle pour *Energy Dispersive X-ray*



d'onde de l'électron à la traversée de l'échantillon  $\Psi_t(\mathbf{r})$  vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta - eV(\mathbf{r}) \right\} \Psi_t(\mathbf{r}) = E \Psi_t(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

avec  $E$ ,  $e$  et  $m$  l'énergie, la charge et la masse des électrons.

Dans le cas d'un cristal parfait, avec une périodicité tridimensionnelle, la fonction d'onde à la sortie du cristal est considérée comme une superposition d'ondes planes dans l'espace réciproque :

$$\Psi_t(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} \exp(i\varphi_{\mathbf{g}}) \exp(2i\pi(\mathbf{g} + \mathbf{K}_0)\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

avec  $\mathbf{g}$  les vecteurs de l'espace réciproque,  $A_{\mathbf{g}}$  et  $\varphi_{\mathbf{g}}$ , l'amplitude et la phase des faisceaux transmis et diffractés correspondants.

La théorie dynamique des électrons de haute énergie a pour but ultime de calculer ces amplitudes et ces phases en résolvant l'équation de Schrödinger et ceci afin de comprendre la formation des images. Nous verrons dans la section suivante comment l'appliquer aux nanotubes de carbone.

### Formation de l'image

- Après avoir traversé l'échantillon, les électrons pénètrent dans la lentille objectif qui forme une image agrandie de l'échantillon. Cette lentille constitue la partie la plus délicate de l'instrument et détermine la qualité des propriétés d'agrandissement et la plupart des performances du microscope électronique. La fonction d'onde de sortie  $\Psi_t(\mathbf{r})$  dépend de la position (x,y) dans le plan de l'échantillon correspondant au plan objet de la lentille objectif. Le rôle de cette lentille est de réaliser une première transformation de Fourier bidimensionnelle sur le front d'ondes. On obtient alors, dans le plan de diffraction équivalent ici au plan focal, une fonction d'onde  $\Psi_t(k_x, k_y)$  qui dépend des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque. Tous les électrons ayant le même angle  $\theta$  (entre la direction de propagation et l'axe optique) se retrouvent au même point du réseau réciproque.

L'image de la fonction d'onde  $\Psi_t(\mathbf{r})$  issue de l'échantillon est obtenue par une transformation de Fourier inverse, ce qui produit une image agrandie de l'objet dans le plan image de la lentille objectif (voir figure 2.4). Directement après, les électrons passent à travers un système de projection composé d'un ensemble de lentilles électromagnétiques et assurant un grandissement de l'image fournie par la lentille objectif. Ce système de projection peut être considéré comme une lentille unique dont la distance focale est à ajuster afin que son plan image coïncide avec l'écran d'observation. Le plan image du système de projection est ainsi conjugué au plan image de la lentille objectif ou à son plan focal, selon qu'on désire obtenir l'image ou la figure de diffraction de l'objet.

### Acquisition de l'image

- L'observation du signal s'effectue sur un écran d'ordinateur à l'aide d'une caméra ou sur l'écran phosphorescent du microscope électronique. Les données sont enregistrées par l'intermédiaire d'une caméra CCD<sup>5</sup> qui offre une très bonne dynamique avec plus d'un million de niveaux de gris. Grâce à cette technique, l'acquisition et le traitement des images se font directement, ce qui fait contraste avec le lourd processus de développement des

---

5. sigle pour *Charge-Coupled Device*

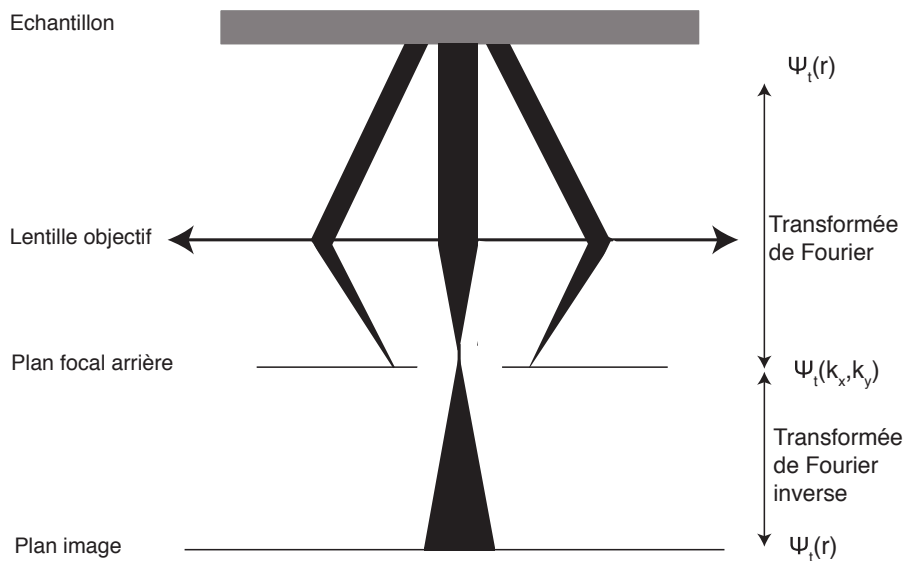


FIGURE 2.4 – La lentille objectif : formation de la figure de diffraction et de l'image.

négatifs (méthode anciennement utilisée). Grâce à une bonne dynamique d'acquisition, la caméra CCD permet d'avoir un rafraîchissement rapide des images afin d'observer facilement le déplacement de l'échantillon ou les transformations s'y opérant directement à l'intérieur du microscope. Cependant le seul inconvénient qu'on puisse lui trouver est que pour traiter un maximum d'informations, une caméra de grande taille (supérieure à 2048\*2048 points) présente un coût élevé.

### 2.2.1.3 Diffraction

Dans cette partie, nous donnons les éléments permettant de comprendre le phénomène de diffraction d'un échantillon dans un microscope électronique.

Rappelons d'abord que géométriquement, la loi de Bragg est équivalente à la construction d'Ewald stipulant que sous incidence de Bragg, les conditions de diffraction correspondent à un vecteur de diffusion  $\mathbf{q} = \Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  où  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{k}'$  représentent les vecteurs d'onde des ondes planes incidente et diffractée, de même module  $1/\lambda$  (avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident). Le vecteur  $\mathbf{q}$  est le vecteur de diffusion du réseau réciproque traditionnellement noté  $\mathbf{g}$ , perpendiculaire au plan considéré, de coordonnées  $(h, k, l)$  et de norme  $\|\mathbf{g}_{hkl}\| = 1/d_{hkl}$ . En considérant une sphère d'Ewald de rayon  $1/\lambda$  centrée en C (voir figure 2.5), la condition de Bragg signifie que la sphère passe nécessairement par les noeuds du réseau réciproque O (origine du réseau réciproque) et G(hkl) (extrémité d'un vecteur  $\mathbf{g}_{hkl}$  de la famille de plans en incidence de Bragg).

Dans le cas du MET, l'accélération des électrons étant très forte, leur énergie est importante et la longueur d'onde du faisceau est faible. Cela se traduit par un angle de Bragg  $\theta_B$  proche de  $0^\circ$ , ce qui est équivalent à dire que tous les plans cristallins orientés parallèlement au faisceau incidents seront en condition de diffraction. On dit communément qu'ils sont en axe de zone avec le faisceau incident. Sur la construction d'Ewald, cela équivaut à une sphère de grand diamètre égal à  $1/\lambda$  interceptant un nombre important de noeuds d'un plan du réseau réciproque, comme on peut le voir à la figure 2.6.

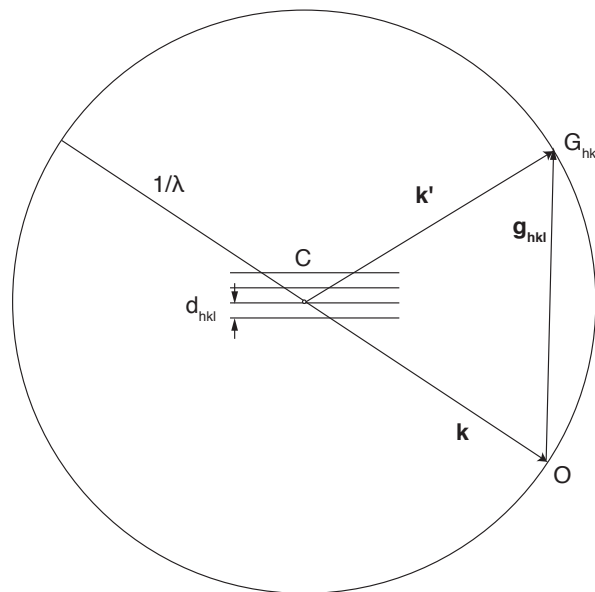


FIGURE 2.5 – *Sphère d'Ewald. Conditions de Bragg : une famille de plans ( $hkl$ ) est en condition de diffraction si le sphère d'Ewald passe par un noeud du réseau réciproque*

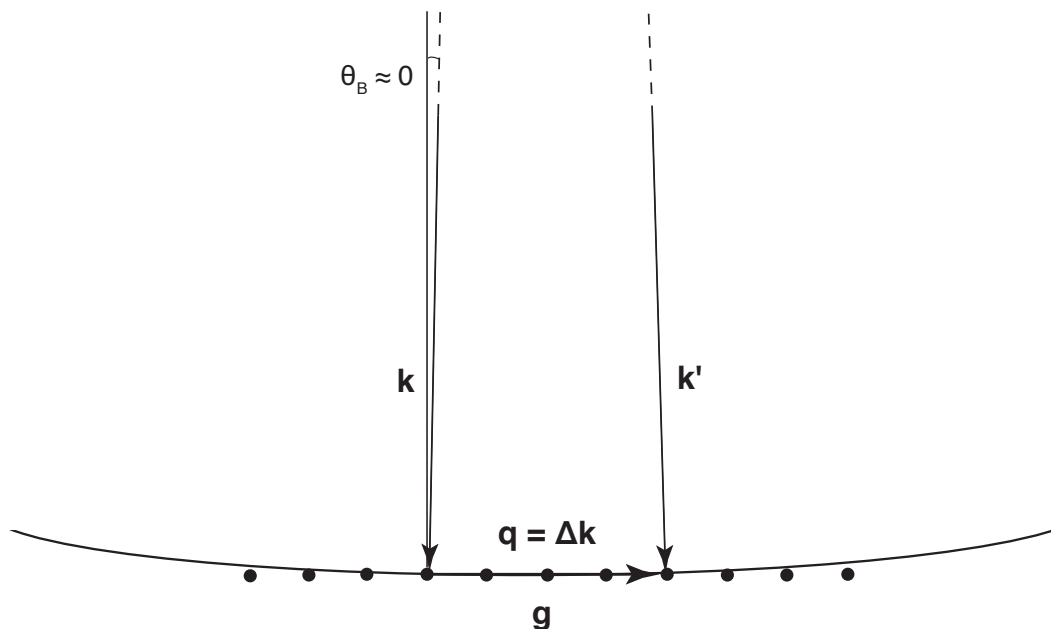


FIGURE 2.6 – *Diffraction élastique dans le cas d'un microscope électronique en transmission. Une famille de plans est en condition de diffraction lorsque l'angle entre le faisceau incident et la famille de plan est proche de zéro.*

Du fait de la minceur et de la taille finie du cristal dans la direction de propagation des électrons, les noeuds du réseau réciproque ne sont pas idéalement ponctuels. Ils se présentent sous la forme de domaines diffractants en trois dimensions. L'effet de forme majeur est l'allongement en bâtonnets dans la direction perpendiculaire à la direction mince du cristal. Sur la construction d'Ewald, cela implique que la sphère peut couper un volume de diffraction même s'il n'est pas dans les conditions de Bragg : la réflexion de Bragg peut ainsi être affectée d'un écart appelé écart de Bragg et noté  $s$ . Expérimentalement, cela signifie qu'une famille de plans qui n'est pas parfaitement en axe de zone avec le faisceau incident, sera tout de même en condition de diffraction (voir figure 2.7).

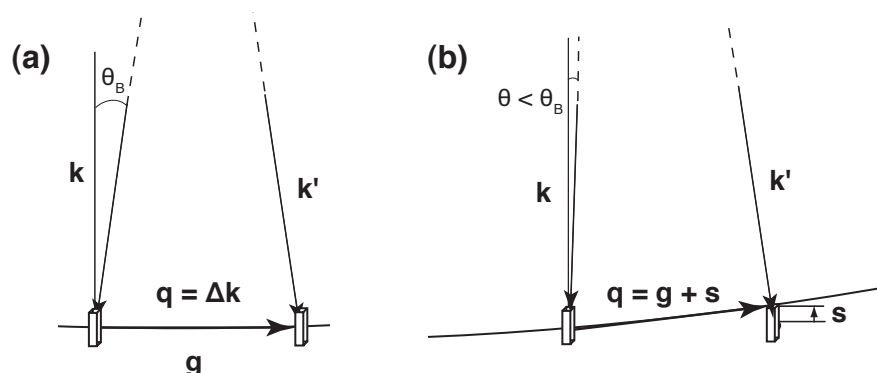


FIGURE 2.7 – Introduction de l'écart de Bragg. (a) condition de Bragg,  $q = \Delta k = g$ . (b) angle d'incidence  $\theta < \theta_B$ , le vecteur de diffusion est égal à  $g + s$ .

Le contraste de diffraction est le mode d'imagerie conventionnel et correspond à la variation d'intensité d'une image en fonction de la position (x,y). En utilisant un diaphragme de sélection, appelé diaphragme objectif, placé dans le plan de diffraction, on peut sélectionner le faisceau transmis ou une onde diffractée. Dans le premier cas, l'image est reconstruite en ne prenant en compte que les électrons transmis. On obtient ainsi un contraste en *champ clair* où les zones ayant diffracté sont éteintes (voir figure 2.8 (a)). Dans le deuxième cas, l'image est alors reconstruite en ne prenant en compte que les électrons ayant diffracté sur une famille de plans donnés. On obtient alors un contraste en *champ sombre*. Dans ce cas, seules les zones ayant diffracté sont claires (voir figure 2.8 (b)). Ces deux types de contraste en diffraction servent principalement à l'observation de précipités dans des matrices de structures cristallines différentes ou à la mise en relief de défauts dans les cristaux (dislocations). Si le diaphragme est suffisamment large, plusieurs faisceaux diffractés se recombinaient pour former l'image et le contraste obtenu est très faible : c'est le mode haute résolution, principalement utilisé pour observer les nanotubes (voir figure 2.8 (c)). On détaille la nature de ce contraste dans le paragraphe suivant.

### 2.2.2 Microscopie électronique haute résolution

Contrairement à l'imagerie conventionnelle où les images sont construites en ne sélectionnant qu'une seule onde à la sortie de l'échantillon, la microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) a pour principe de réaliser une image d'interférence entre toutes les ondes issues de l'objet (voir figure 2.8 (c)). Une image haute résolution est donc une image d'interfé-

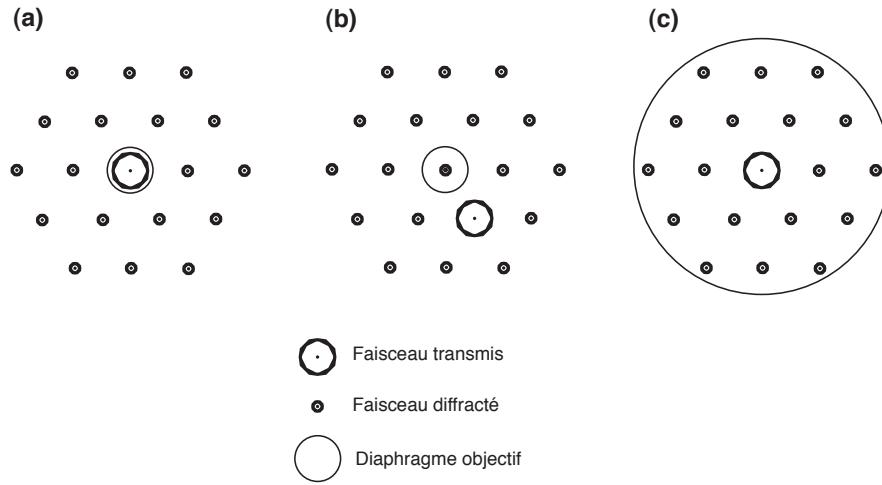


FIGURE 2.8 – *Trois différents modes d'observation dans un microscope électronique en transmission en fonction de la taille du diaphragme objectif. Le diaphragme objectif est centré par rapport à l'axe optique du microscope. (a) Imagerie en champ clair, (b) imagerie en champ sombre et (c) imagerie haute résolution.*

rence dont le contraste est déterminé par les déphasages relatifs des ondes utilisées. La phase des faisceaux diffractés étant affectée par les aberrations du microscope, le contraste est également fonction des conditions d'illumination et de l'optique du microscope.

Ainsi, la microscopie électronique à haute résolution est caractérisée par un processus non-linéaire d'imagerie : on ne peut pas relier a priori le contraste de l'image, soit les variations en intensité, à la position exacte et à la nature chimique des colonnes atomiques que l'on cherche à identifier. Pour bien interpréter les images haute résolution, on les compare le plus souvent à des simulations d'images.

### 2.2.2.1 Approximation de l'objet de phase faible

On s'intéresse ici à des objets de basses dimensions comme les nanotubes de carbones. Pour un objet suffisamment mince, d'épaisseur  $\Delta z$  et sans considérer le phénomène d'absorption, la fonction d'onde électronique qui émerge de l'échantillon  $\Psi_t(\mathbf{r})$  ne subit qu'un déphasage  $\varphi(\mathbf{r})$  à la traversée de l'échantillon. Ce déphasage est proportionnel au potentiel cristallin projeté  $V_p(\mathbf{r})$  sur l'épaisseur  $\Delta z$  et inversement proportionnel à la vitesse des électrons  $v$ . On définit l'approximation de l'objet de *phase faible* comme suit :

$$\Psi_t(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}).\exp(i\varphi(\mathbf{r})), \quad (2.4)$$

avec

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sigma.V_p(\mathbf{r}).\Delta z, \quad (2.5)$$

$\sigma$  est la constante d'interaction relativiste égale à  $\frac{e}{\hbar v}$  (où  $e$ ,  $\hbar$  et  $v$  sont respectivement la charge élémentaire, la constante de Planck et la vitesse de l'électron).

Pour un objet dont les dimensions en  $z$  sont inférieures à quelques nanomètres, on peut faire le développement limité de l'exponentielle au premier ordre, qui correspond à l'hypothèse de *phase faible* :

$$\exp(i\varphi(\mathbf{r})) = \exp(i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta_z) \approx 1 + i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta_z, \quad (2.6)$$

Dans le cas d'un objet de phase faible, la fonction d'onde à la sortie de l'objet est la superposition de deux ondes planes : une onde transmise n'ayant subi que la propagation dans le vide sur une longueur  $z$  et une onde diffusée de faible amplitude  $\sigma.V_p(\mathbf{r}).\Delta_z$ , déphasée de  $\frac{\pi}{2}$  (facteur  $i$ ) par rapport à l'onde transmise (voir figure 2.9) :

$$\Psi_t(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}).\exp(i\varphi(\mathbf{r})) = \Psi_0(\mathbf{r}) \{1 + i\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta_z\} = \Psi_0(\mathbf{r}) + i.\Psi_0(\mathbf{r}).\sigma V_p(\mathbf{r})\Delta_z, \quad (2.7)$$

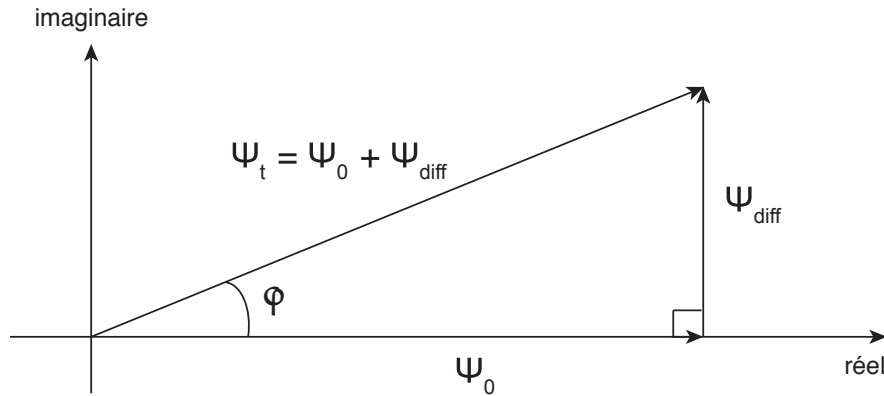


FIGURE 2.9 – Construction de Fresnel pour un objet de phase faible.

L'approximation de l'objet de phase faible est particulièrement intéressante dans le cas des nanotubes de carbone car c'est un matériau très mince et son interaction avec le faisceau d'électrons est faible puisque le carbone est un élément léger.

#### 2.2.2.2 Influence du microscope - fonction de transfert

Comme n'importe quel système optique, la lentille objectif d'un microscope électronique en transmission possède une fonction de transfert qui affecte les caractéristiques des ondelettes qui la traversent. L'optique du microscope n'étant pas parfaite, celui-ci ne transmet pas directement l'information et des aberrations optiques dues aux lentilles viennent perturber le transfert. Les aberrations géométriques d'ouverture, comprenant l'aberration sphérique, la défocalisation  $\Delta f$  et l'astigmatisme, affectent en particulier les phases des faisceaux. Par contre les aberrations de cohérence temporelle (ou chromatique) et spatiale, affectent l'amplitude des faisceaux. Ces aberrations sont dues au fait que le faisceau n'est pas parfaitement cohérent, autrement dit il

n'est ni issu d'une source ponctuelle, ni parfaitement chromatique. Les principales modifications de l'optique du microscope proviennent de l'aberration sphérique et de la défocalisation de la lentille objectif.

Ainsi, le déphasage total  $\chi$  induit par une lentille objectif en fonction de la fréquence spatiale  $\nu$  peut s'écrire comme :  $\chi(\nu) = \gamma_s(\nu) + \gamma_{\Delta f}(\nu)$ . La fonction de transfert  $\tau(\nu)$  de la lentille objectif s'écrit alors :

$$\tau(\nu) = \exp(i\chi(\nu)) = \exp\left\{-i\pi\lambda\left(C_s\lambda^2\frac{\nu^4}{2} + \Delta f\nu^2\right)\right\}, \quad (2.8)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde incidente,  $C_s$  le coefficient d'aberration sphérique.

### 2.2.2.3 Formation de l'image haute résolution

Dans l'espace réciproque, le transfert du microscope électronique correspond à une multiplication de la transformée de Fourier de la fonction d'onde à la sortie de l'objet  $\Psi_t(\mathbf{r})$  par la fonction de transfert du microscope  $\tau(\nu)$ .

La fonction d'onde devient alors, dans le plan focal objet de la lentille objectif et dans le cas d'un objet de phase faible :

$$\Psi(\mathbf{r}) = TF[\Psi_t(\mathbf{r})].\tau(\nu), \quad (2.9)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) = TF[q(\mathbf{r})].\exp[i\chi(\nu)] \quad (\text{onde incidente normée}), \quad (2.10)$$

$$\Psi(\mathbf{r}) \approx \delta(0) + i\exp[i\chi(\nu)].TF[\varphi(\mathbf{r})] \quad (2.11)$$

Dans le plan image, la fonction d'onde image  $\Psi_i(\mathbf{r})$  s'écrit :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = TF^{-1}[\Psi(\mathbf{r})] = 1 + iTF^{-1}[\exp[i\chi(\nu)].TF[\varphi(\mathbf{r})]] \quad (2.12)$$

Quand on néglige le grandissement de l'image haute résolution, l'intensité de l'image  $I(\mathbf{r})$  correspond au carré de l'amplitude de la fonction d'onde dans le plan image :

$$I(\mathbf{r}) = \Psi_i(\mathbf{r}).\Psi_i^*(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

$$I(\mathbf{r}) = 1 - 2TF^{-1}[\sin(\chi(\nu)).TF[\varphi(\mathbf{r})]] \quad (2.14)$$

À partir de l'amplitude, on définit le contraste  $\Gamma(\mathbf{r})$  en tout point de l'échantillon par :  $\Gamma(\mathbf{r}) = I(\mathbf{r}) - 1$ , soit :

$$\Gamma(\mathbf{r}) = TF^{-1}[-2\sin(\chi(\nu)).TF[\varphi(\mathbf{r})]], \quad (2.15)$$

$$\Gamma(\mathbf{r}) = TF^{-1}[T(\nu).TF[\varphi(\mathbf{r})]] \quad (2.16)$$

où  $T(\nu) = -2\sin(\chi(\nu))$  est appelé fonction de transfert de contraste d'un objet de phase faible. Celle-ci dépend principalement de l'aberration sphérique et de la défocalisation mais aussi de l'astigmatisme qui doit être corrigé par le microscopiste.

Les conditions écrites ci-dessus définissent le principe de contraste de phase. Avec un microscope parfait, soit  $\chi(\nu = 0)$  le contraste serait nul en tout point ce qui compliquerait bien évidemment la visualisation des images. Ainsi, de façon paradoxale, le contraste d'un objet idéalement mince est favorisé par le fait que la lentille objectif n'est pas parfaite.

#### 2.2.2.4 Microscopes utilisés

Les microscopes électroniques que nous avons utilisés lors de ce travail de thèse possèdent chacun leurs caractéristiques techniques. Celles-ci sont détaillées dans le tableau 2.1.

Microscope	Philips CM20	Zeiss Libra 200 MC	JEOL ARM 200F
Source d'électrons	LaB <sub>6</sub>	émission de champ Schottky monochromatique + filtre en énergie	émission de champ à froid
Tension d'accélération (keV)	80 - 200	80 et 200	80 et 200
Correcteur	non	monochromateur	aberration sphérique (lentille objectif)
Energy spread (eV)	1,6	0,2	0,4
Defocus spread (nm)	16	7,7	5,5
Coefficient d'aberration chromatique ( $C_c$ ) (mm)	2	1,2	1,1
Coefficient d'aberration sphérique ( $C_s$ ) (mm)	2	1,2	0,002
Défocalisation de Scherzer (nm)	-86	-64	-3

TABLE 2.1 – Paramètres empiriques associés aux différentes transitions optiques.

Le microscope JEOL ARM 200F est un microscope dédié à l'imagerie haute résolution, contrairement aux microscopes Philips CM20 et Zeiss Libra 200 MC qui dans notre type d'étude, du fait de leur plus faible résolution point par point, vont servir essentiellement à mesurer les diamètres de nanotube et contrôler la qualité des différentes grilles de MET. Les schémas des microscopes Zeiss Libra 200 MC et JEOL ARM 200F avec leurs différentes fonctionnalités sont présentés aux figures 2.10 et 2.11. Le correcteur d'aberration sphérique n'a pas été représenté.

#### 2.2.2.5 Résolution du microscope

Pour obtenir les conditions optimales du contraste de l'image en METHR, il faut réussir à régler les conditions d'imagerie de façon à réaliser un contraste de phase pour l'ensemble des fréquences spatiales  $\nu$  utilisées pour former l'image. En étudiant plus en détail la fonction de transfert de phase (voir figure 2.12), on cherche à réaliser la condition  $\sin(\chi(\nu)) = \pm 1$ , soit  $\chi(\nu) = \pm \frac{\pi}{2}$  pour la plus large gamme de fréquences spatiales  $\nu$ .

Les conditions de focalisation correspondantes à la focalisation de Scherzer  $\Delta f_s$  (avec  $\Delta f_s < 0$  en sous-focalisation) permettent d'obtenir cette résolution optimale :

$$\Delta f_s = -1,2 (C_s \lambda)^{1/2} \quad (2.17)$$



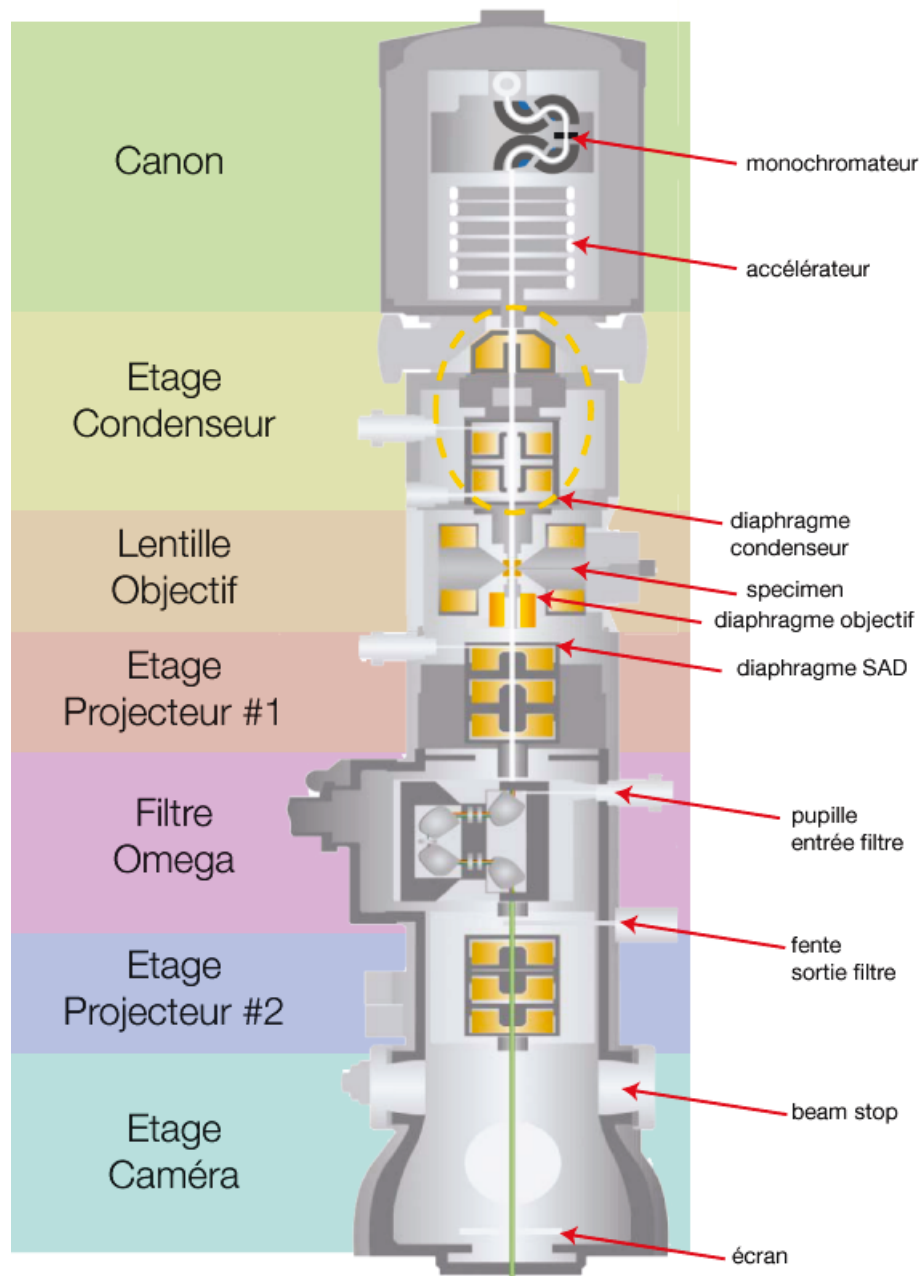


FIGURE 2.10 – Schéma du microscope électronique en transmission Zeiss Libra 200 MC.

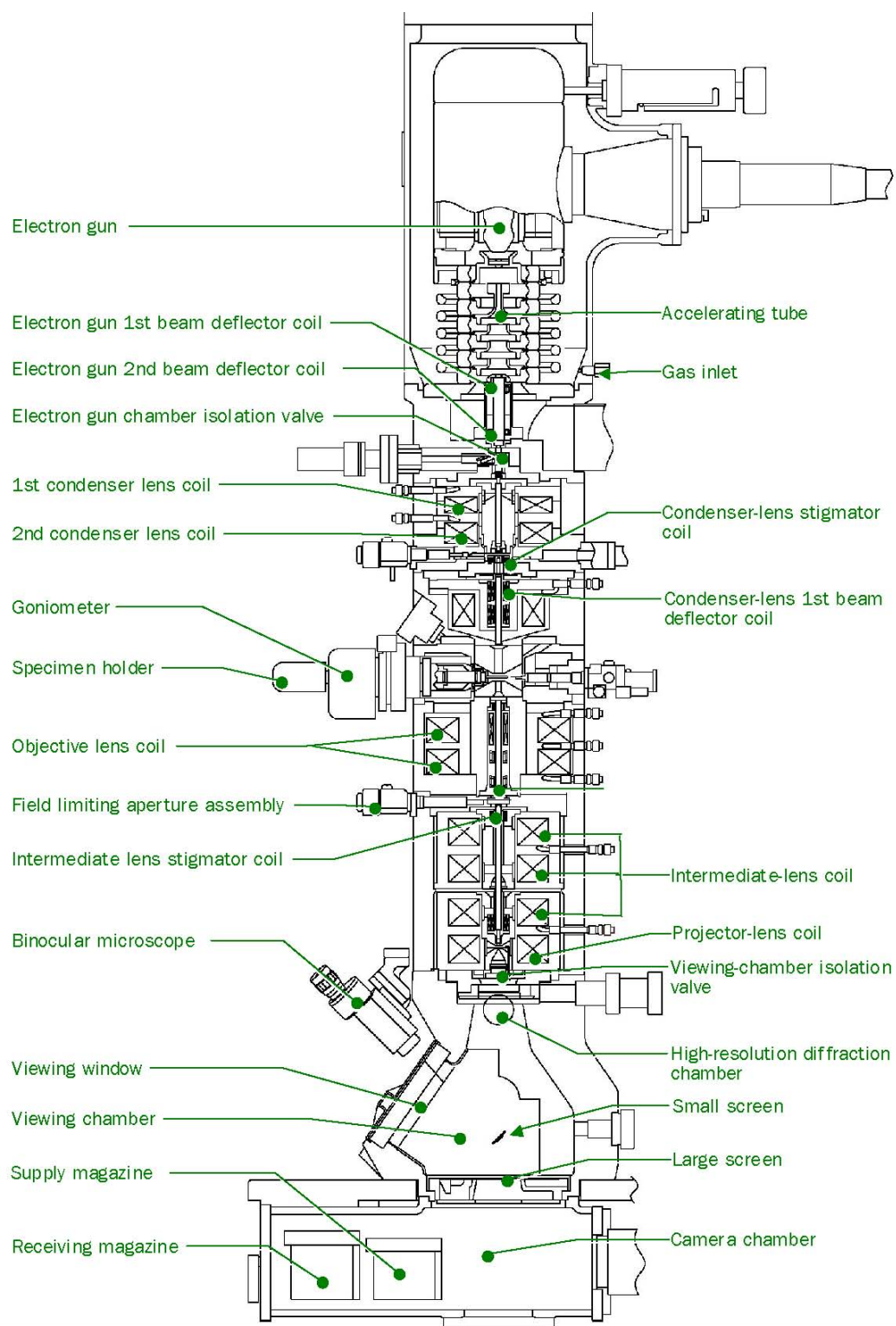


FIGURE 2.11 – Schéma du microscope électronique en transmission haute résolution JEOL ARM 200F sans correcteur d'aberration sphérique.

À la focalisation de Scherzer, on peut obtenir facilement la résolution  $d_0$  point à point du microscope, définie par la première fréquence de coupure  $\nu_0$  (voir figure 2.12) :

$$d_0 = \frac{1}{\nu_0} \approx 0,65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (2.18)$$

L'équation 2.18 montre que la résolution du microscope augmente quand le coefficient d'aberration sphérique  $C_s$  diminue et quand la tension d'accélération augmente.

Les fonctions de transfert de phase du microscope Philips CM20, Zeiss Libra 200 MC et JEOL ARM 200F à la défocalisation de Scherzer ont été construites grâce au logiciel JEMS [155] et sont représentées à la figure 2.12. Chacune de ces fonctions de transfert représente la bande passante en fréquences spatiales du microscope pour cette focalisation. Ces fonctions de transfert ne tiennent pas compte des enveloppes spatiales et temporelles propres à chaque microscope utilisé.

Les fonctions de transfert totales 2.13 du microscope prennent en compte toutes les aberrations géométrique d'ouverture auxquelles s'ajoutent les fluctuations d'énergie des électrons incidents (aberrations temporelles ou chromatiques) et de leur convergence sur l'échantillon (aberrations spatiales) qui entraînent une détérioration de la résolution du microscope.

### 2.2.2.6 Simulation d'images haute résolution

Quand on obtient des images haute résolution, plusieurs niveaux d'interprétation sont à considérer : les informations structurales, les informations géométriques quantitatives ou encore les positions et la nature des colonnes atomiques. Mais même pour les informations structurales, il est toujours délicat d'assurer la validité de l'hypothèse de l'objet de phase faible. Pour cela, il faudrait savoir estimer convenablement l'épaisseur de la zone étudiée qui est souvent difficile à obtenir avec une bonne résolution. L'imagerie est donc le plus souvent accompagnée de simulations permettant une confirmation. Une première simulation permet d'obtenir le potentiel projeté du matériau à simuler et correspond à l'image expérimentale faite à la focalisation de Scherzer. Puis des simulations sont faites en fonction de l'épaisseur et de la focalisation pour bien sélectionner les images simulées correspondantes aux images expérimentales.

Les méthodes de simulation d'images de METHR passent par deux étapes. La première étape consiste à calculer des amplitudes et des phases (en théorie dynamique) des ondes à la sortie de l'objet. Pour cette étape, deux méthodes différentes peuvent être choisies :

- Le formalisme de Bloch qui, dans le cas d'un potentiel empirique, consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à l'aide d'une fonction d'onde (combinaison linéaire de  $N$  ondes).
- La méthode dite *multicouche* que nous utilisons car elle est bien adaptée aux nanotubes de carbone.

Le programme JEMS que nous avons utilisé pour la simulation des images en METHR se base sur la méthode multicouche [155].

Cette méthode, développée par Cowley et Moodie [156] est une méthode numérique de résolution des équations de propagation. Elle s'appuie sur une approche optique de l'interaction électron-matière et utilise l'approximation du potentiel projeté de façon itérative. Cette méthode consiste d'une part à diviser, perpendiculairement au faisceau incident, l'échantillon en

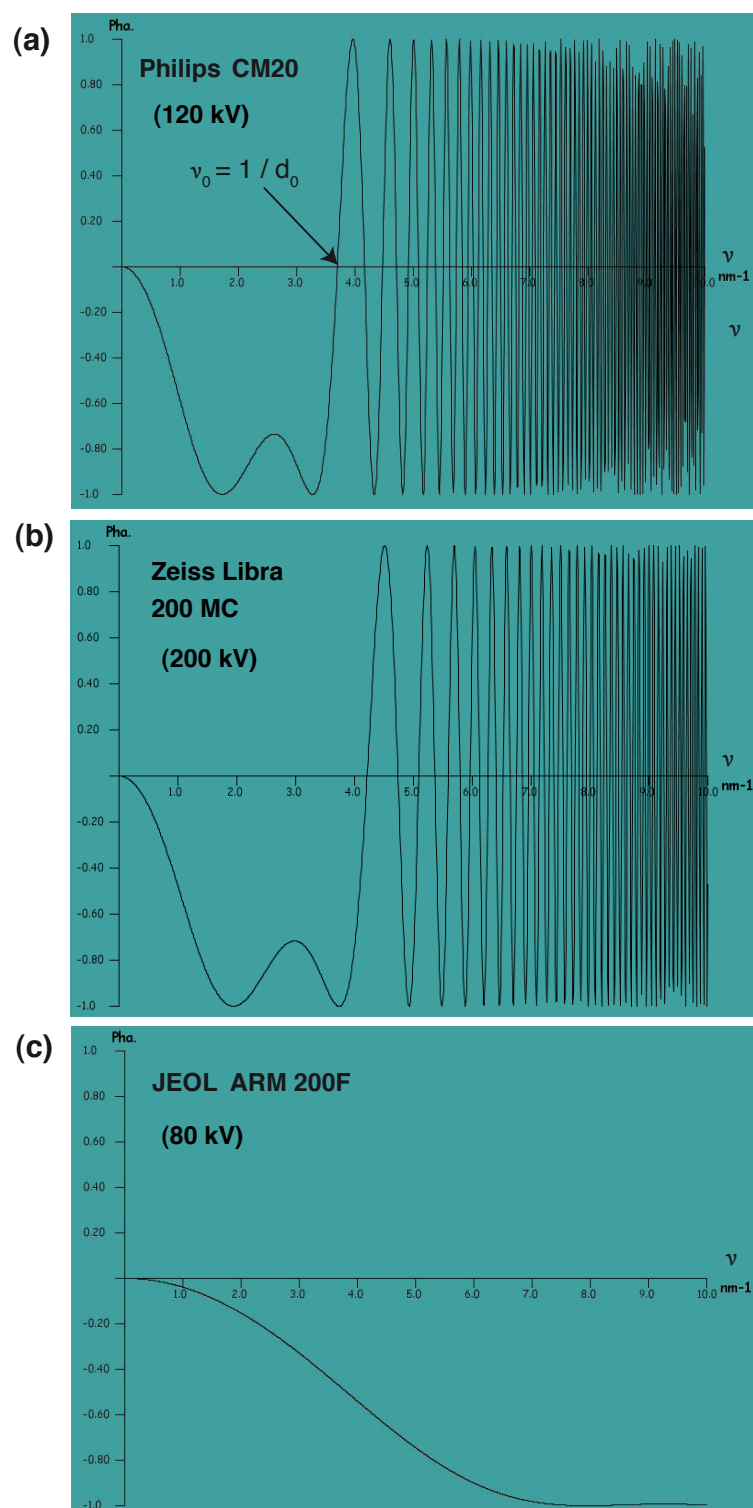


FIGURE 2.12 – Fonctions de transfert de phase pour (a) le microscope électronique Philips CM20, (b) le microscope électronique Zeiss Libra 200 MC (c) le microscope JEOL ARM 200F à la défocalisation de Scherzer pour un objet de phase faible. En ordonnée, on retrouve  $\sin(\chi(\nu))$ , et en abscisse la distance à l'axe optique dans le plan focal, c'est-à-dire les fréquences spatiales  $\nu$ . Sur la fonction de transfert de phase du microscope Philips CM20, on repère le premier zéro de la fonction de transfert permettant de trouver la résolution point à point du microscope,  $d_0$ .

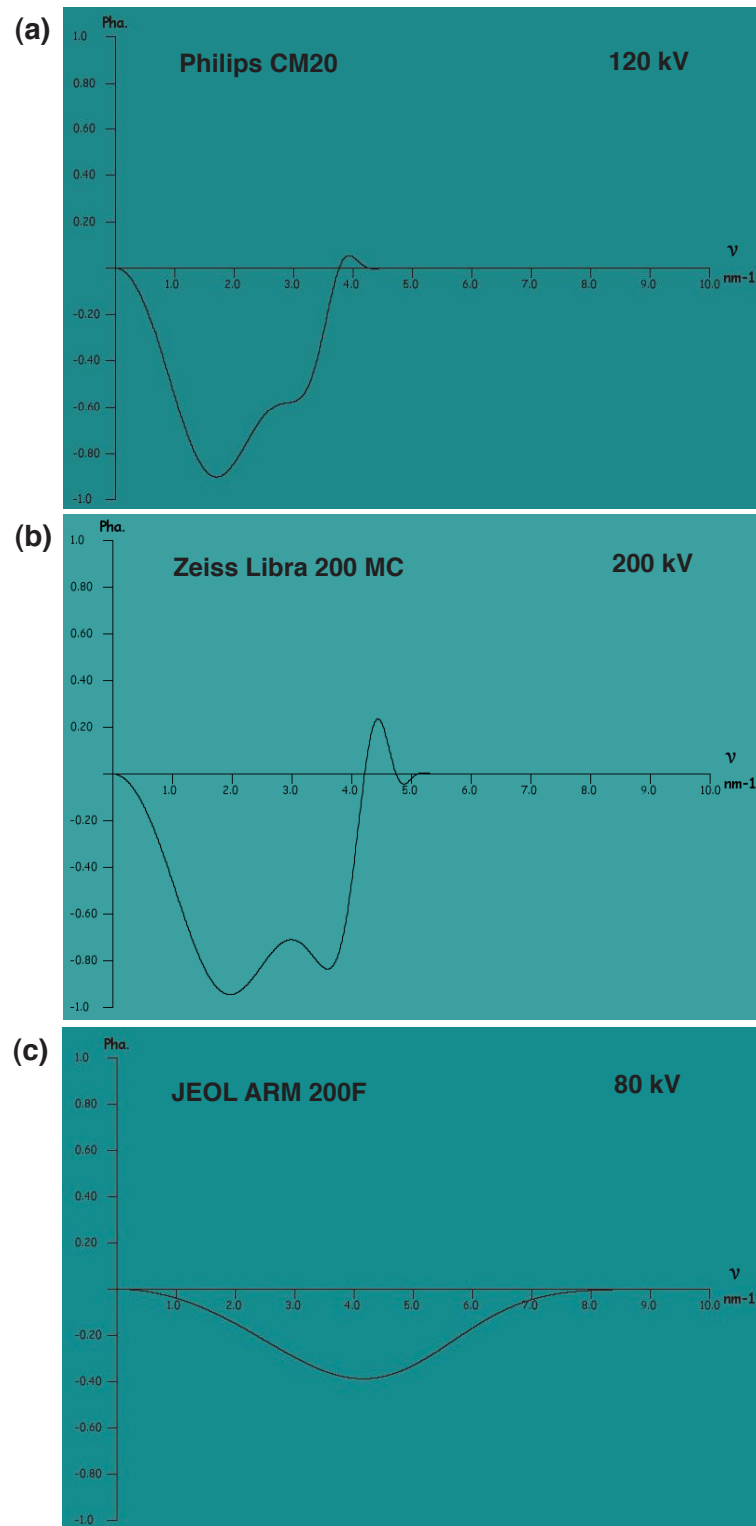


FIGURE 2.13 – Fonctions de transfert de contraste totales pour (a) le microscope électronique Philips CM20 à 120kV, (b) le microscope électronique Zeiss Libra 200 MC à 200kV et (c) le microscope JEOL ARM 200F à 80kV à la défocalisation de Scherzer pour un objet de phase faible.

fines couches, d'épaisseur  $\Delta t$  et généralement de l'ordre de grandeur d'une couche atomique selon l'axe optique. D'autre part, elle sert à calculer la variation d'amplitude et de phase de l'onde à la traversée de l'échantillon en découplant les fonctions de transmission et de propagation. Ces fonctions représentent respectivement la modulation de l'onde électronique à la traversée d'un objet de phase faible et le déphasage entre une onde diffractée  $\mathbf{q}$  et l'onde transmise à la traversée d'une couche  $i$  d'épaisseur  $\Delta t_i$ .

Il est important de noter que la périodicité d'un cristal est simulée par des conditions aux limites périodiques appliquées à une cellule primitive correspondant à la maille élémentaire de la structure. Le nanotube isolé est un cas particulier puisqu'il n'est périodique que selon son axe. Il faut placer le tube au centre d'une supercellule dont les dimensions ont été choisies de façon à ne pas générer d'interactions entre les nanotubes contenus dans des cellules adjacentes.

## 2.2.3 Applications aux SWNTs

### 2.2.3.1 Préparation des échantillons pour le MET

Un échantillon de nanotubes de carbone se présente généralement sous forme de poudre noire très volatile. Des études réalisées sur la toxicité de ce type de matériaux [157, 158] montrent que leur utilisation doit être faite avec grande précaution, impliquant l'utilisation de gants et surtout d'un masque. La phase de préparation des grilles de MET est une étape cruciale pour la conduite des observations. La poudre de nanotubes est d'abord dissoute dans de l'éthanol absolu puis le mélange est dispersé à l'aide d'un bain à ultrasons pendant cinq à dix minutes. La durée et la puissance du bain à ultrasons ont été évaluées après plusieurs observations. En outre, une sonication trop intense ou trop longue entraîne une dégradation des nanotubes en diminuant leur longueur, alors qu'une trop légère sonication ne permet pas de séparer les fagots de nanotubes en nanotubes individuels. Une ou deux gouttes de la solution convenablement dispersée sont déposées sur une grille de MET. Le trop plein de liquide est ensuite absorbé par une feuille de papier puis la grille est séchée au moins deux heures et prête pour une observation au MET. La grille de MET est une grille conductrice de cuivre, recouverte d'une fine membrane poreuse de carbone, présentant des trous de taille aléatoire. La structure en filament des nanotubes permet leur suspension dans le vide, nécessaire à leur observation en MET. Les parties pleines de la membrane de carbone servent essentiellement à corriger l'astigmatisme de la lentille objectif car la transformée de Fourier du signal passant à travers le carbone amorphe de la membrane est plus simple visuellement à modifier.

### 2.2.3.2 Diffraction d'un nanotube de carbone monoparoi individuel

Deux types de signaux caractérisent la figure de diffraction d'un SWNT individuel (figure 2.14) :

- les réflexions  $(hk0)$  venant de la partie supérieure et inférieure du nanotube quand on le considère perpendiculaire à la direction du faisceau incident. Ces réflexions sont distribuées sur des cercles concentriques. Chacun de ces cercles est constitué de 12 réflexions réparties aux sommets de deux hexagones tournés de  $2\theta$  l'un par rapport à l'autre, avec  $\theta$  l'hélicité du tube. La symétrie hexagonale provient du réseau en nids d'abeille du nanotube.

- ces réflexions sont accompagnées de maxima d'intensité le long de rangées perpendiculaires à l'axe du nanotube. La direction de ces maxima et leur étirement provient directement de la forme tubulaire de l'objet. Plus précisément, il s'agit de la transformée de Fourier du facteur de forme cylindrique du nanotube qui est une fonction de Bessel. Le diamètre du nanotube

détermine la position des maxima le long de ces rangées, qu'on appelle layerlines [159]. Celle passant par l'origine est la ligne équatoriale.

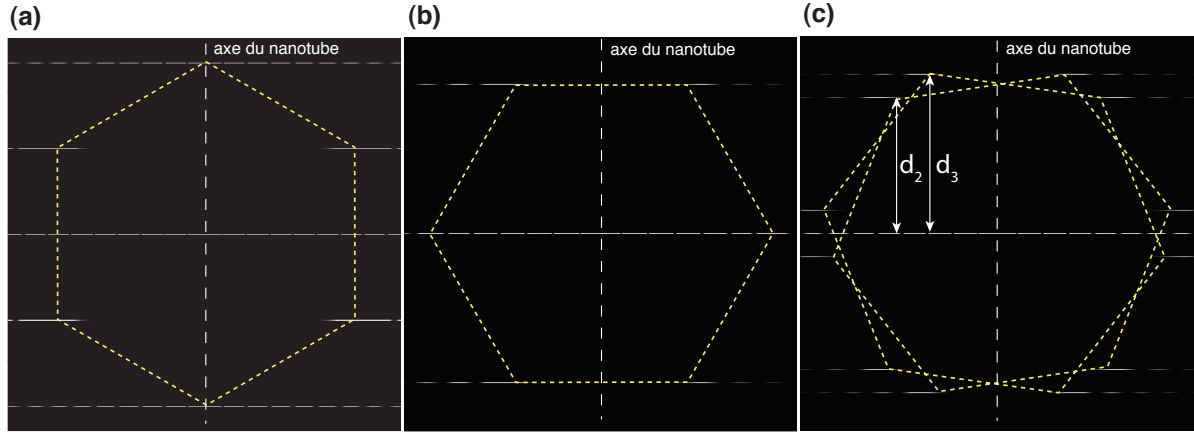


FIGURE 2.14 – Simulations de clichés de diffraction de nanotubes individuels dans les cas d'un nanotube (a) zig-zag (20,0), (b) armchair (10,10) et (c) chiral (13,8), d'après le code provenant de la référence [159].

La figure 2.14 présente trois simulations de clichés de diffraction de nanotubes individuels. On remarque que pour un tube armchair ou zig-zag, les deux hexagones d'un même cercle sont confondus. En effet, le pavage de la partie supérieure du tube correspond à celui de la partie inférieure. Le faisceau diffracté présente donc la même direction après avoir traversé la partie supérieure et inférieure du tube. Dans le cas d'un nanotube chiral, les 12 réflexions du signal sont bien distinctes.

Le cliché de diffraction, correspondant à la transformée de Fourier de l'image MET, est indispensable pour déterminer l'hélicité  $\theta$  d'un nanotube de carbone et donc connaître son indexation complète (n,m), si son diamètre est déjà connu d'après les équations 1.2 et 1.3.

Une première approche consiste à mesurer directement l'angle  $2\theta$  entre les deux sommets des deux hexagones de la figure de diffraction. Cependant cette mesure reste souvent imprécise car il est difficile expérimentalement de distinguer les sommets des hexagones, des maxima d'intensité le long de la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube.

Le moyen d'obtenir plus précisément l'hélicité d'un nanotube de carbone consiste à mesurer certaines distances spécifiques entre les lignes de maxima. Plusieurs études montrent que la position relative de ces lignes est déterminante pour obtenir de façon précise l'hélicité d'un nanotube [160, 106]. En notant  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  les distances entre la ligne équatoriale et la première, deuxième et troisième layerline (voir figure 2.14 (c)), on obtient une valeur plus précise de l'hélicité du tube selon l'équation suivante :

$$\theta = \arctan \left\{ \frac{d_2 - d_3}{\sqrt{3}d_3} \right\} \quad (2.19)$$

Cette façon de procéder est celle que nous avons adoptée pour l'étude de l'hélicité des DWNTs. Nous verrons dans le chapitre suivant comment la figure de diffraction et son analyse changent quand on rajoute une paroi supplémentaire.

### 2.2.3.3 Image d'un nanotube

Suivant que l'on se sert d'un MET ou d'un METHR, on dispose de différents types d'informations pouvant être extraits des images. Le premier nous permet de mesurer de façon routinière, les diamètres des nanotubes et même, comme nous le verrons dans le prochain chapitre, la distance interparoi dans un DWNT. Le microscope METHR, ayant une résolution inférieure à la distance C-C, fournit les informations atomiques des tubes. Nous montrons ici comment se forme une image de nanotubes et comment l'analyser quand on utilise un MET conventionnel ou un METHR. Pour cela nous nous appuyons sur l'étude du contraste des images de nanotubes faite par J. Thibault et A. Loiseau [9] à l'aide des simulations réalisées avec le code JEMS [155], dans le cadre de la théorie dynamique.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1, un nanotube de carbone est constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Son pavage en nids d'abeille présente un paramètre de maille, du centre d'un hexagone à un autre, égale à  $2,4 \text{ \AA}$ . Cette distance étant inférieure à la résolution point à point du MET conventionnel Philips CM20, elle ne pourra pas être visible sur l'écran d'observation. Cependant la forme tubulaire du nanotube va former une image. En fonction de l'orientation du faisceau d'électron par rapport à l'axe du tube, les parois du tube sont orientées parallèlement ou perpendiculairement au faisceau et sont donc en position de Bragg. On obtient alors les franges de Fresnel représentant la réponse impulsionnelle du microscope appliquée aux parois ou à la section du tube. La distance entre les franges est directement corrélée au diamètre du tube, dont la valeur est au moins supérieure à  $3 \text{ \AA}$ . Ainsi la résolution d'un MET permet d'observer le diamètre de n'importe quel nanotube de carbone monoparoi.

Pour mesurer le diamètre d'un nanotube avec un microscope conventionnel de type Philips CM20, on se place à la défocalisation de Scherzer. Un contraste noir est associé aux plans ou aux colonnes atomiques. On peut donc immédiatement interpréter l'image. Si on observe le tube autour de la défocalisation de Scherzer, les maxima de densité atomique correspondent à un contraste très prononcé de franges noires du système de franges de Fresnel. En s'éloignant de la focalisation de Scherzer, on constate un élargissement des franges pouvant aller jusqu'à une inversion de contraste. La meilleure façon de mesurer le diamètre d'un nanotube consiste à déterminer la distance entre les bords extérieurs des franges noires à la défocalisation de Scherzer, correspondant aux changements de contraste de part et d'autre du nanotube et aux points d'inversion associés. L'image expérimentale d'un nanotube mono paroi est présentée à la figure 2.15 (a). Pour bien valider la méthode permettant de mesurer le diamètre d'un nanotube, nous avons associé l'image simulée d'un SWNT dont on connaît déjà les indices chiraux à son potentiel projeté et on remarque que les colonnes atomiques dans l'image du potentiel projeté représentant les parois du SWNT correspondent bien au changement de contraste dans l'image simulée (voir figure 2.15 (b)). La méthode de détermination du diamètre d'un nanotube mono paroi en utilisant un microscope conventionnel est donc validée. Comme décrit précédemment, le diamètre du tube est déterminé en mesurant la distance entre les points d'inversion dans le profil d'intensité de l'image simulée avec une précision de la mesure de l'ordre de  $0,5 \text{ \AA}$ . En se plaçant à la focalisation de Scherzer, le changement de contraste est important au niveau des parois du



tube. En positionnant le point d'inversion au milieu du maximum et du minimum d'intensité, la précision de la mesure reste de l'ordre de  $0,5 \text{ \AA}$

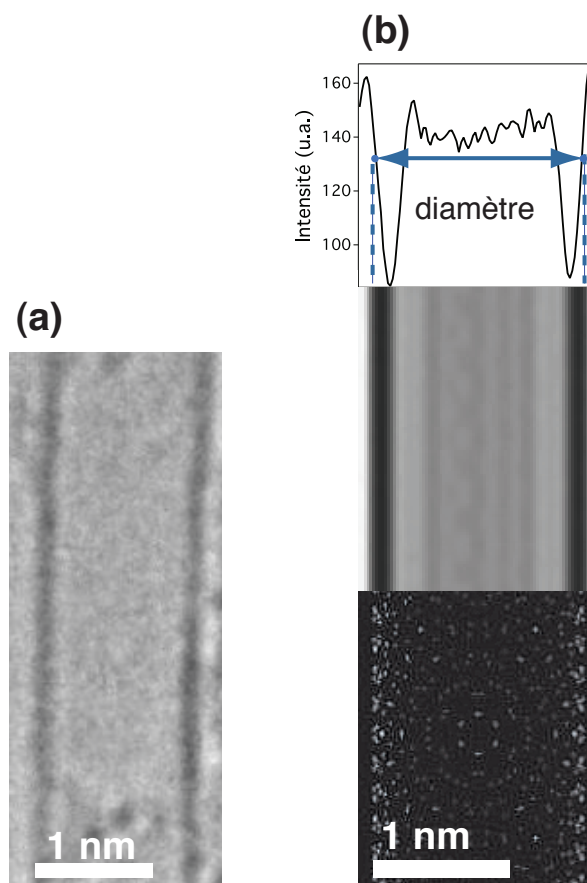


FIGURE 2.15 – (a) Image d'un SWNT observé au microscope Philips CM20. (b) Détermination du diamètre d'un SWNT observé au microscope conventionnel Philips CM20 avec de bas en haut, le potentiel projeté, l'image simulée et le profil d'intensité du SWNT simulé.

Le METHR JEOL ARM 200F permet, contrairement au microscope électronique conventionnel Philips CM20, d'avoir accès à l'information atomique d'un nanotube de carbone. Comme on peut le voir dans l'image haute résolution du SWNT de la figure 2.16 (a), l'intérieur du tube présente différents contrastes correspondant au paramètre de maille du centre d'un hexagone à un autre pour la partie inférieure et supérieure du SWNT. La juxtaposition des informations propres aux deux parties de la paroi du tube va former des motifs de Moiré caractéristiques des nanotubes de carbone. Il est important de comprendre à ce niveau qu'une image haute résolution contient toutes les informations permettant de caractériser structuellement un nanotube de carbone.

Pour mesurer le diamètre d'un nanotube mono paroi avec un microscope haute résolution, on suit la même méthode que pour un microscope conventionnel. Ainsi la mesure du diamètre se fait en prenant les bords extérieurs des franges noires à la défocalisation de Scherzer, correspondant aux changements de contraste de part et d'autre du nanotube et aux points d'inversion associés. Comme pour le microscope Philips CM20, nous avons associé l'image haute résolution simulée

d'un SWNT dont les indices chiraux sont connus à son potentiel projeté et on remarque que les colonnes atomiques dans l'image du potentiel projeté représentant les parois du SWNT correspondent bien au changement de contraste dans l'image haute résolution simulée (voir figure 2.16 (b)). Ainsi, cette méthode de détermination du diamètre est d'autant plus générale qu'elle peut être faite quelque soit le microscope utilisé, conventionnel ou haute résolution, avec une précision de l'ordre de  $0,5 \text{ \AA}$ .

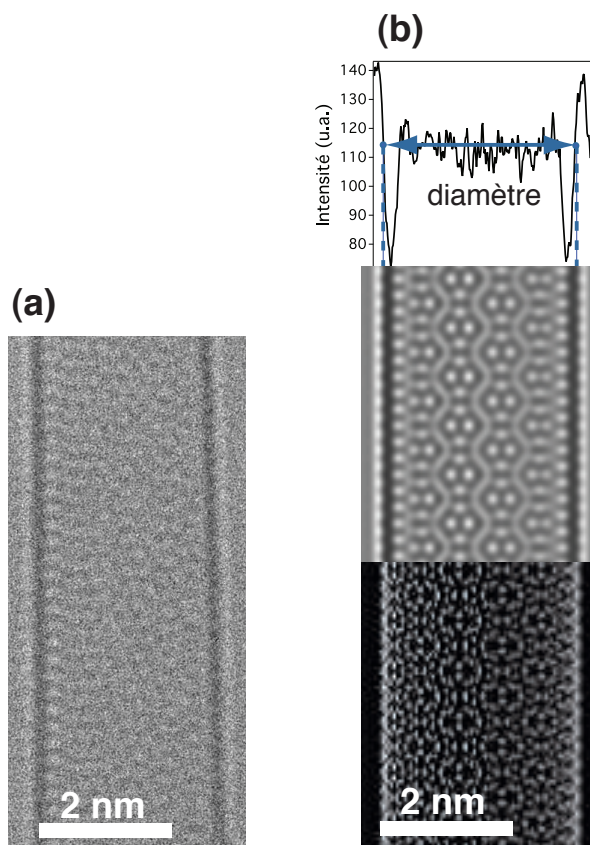


FIGURE 2.16 – (a) Image haute résolution d'un SWNT observé au microscope JEOL ARM 200F. (b) Détermination du diamètre d'un SWNT observé au microscope JEOL ARM 200F avec de bas en haut, le potentiel projeté, l'image simulée et le profil d'intensité du SWNT simulé.

Le microscope haute résolution possède une autre technique de détermination de diamètre. En effet, le diamètre d'un tube peut aussi être mesuré grâce au profil d'intensité de la ligne équatoriale dans la transformée de Fourier de l'image haute résolution, comme on peut le voir à travers l'exemple d'un SWNT de notre échantillon présenté à la figure 2.17. Ce profil d'intensité correspond, dans le cas d'un SWNT, à une fonction de Bessel caractéristique du nanotube que l'on étudie [161, 162]. Pour avoir accès au diamètre d'un SWNT, il suffit de connaître la distance entre deux maxima d'intensité qui correspond à l'inverse du diamètre du tube. La précision de la mesure du diamètre est de l'ordre de  $0,2 \text{ \AA}$ , ce qui rend cette méthode plus précise que celle faisant intervenir le profil d'intensité de l'image du nanotube. Cependant, quand on cherche à déterminer le diamètre interne et externe d'un DWNT, le profil d'intensité de la ligne équatoriale correspond à une convolution de deux fonctions de Bessel. Nous avons pu constater alors que

cette approche, bien que rigoureuse, est plutôt adaptée aux mesures de diffraction faites directement au MET car l'intensité le long de la ligne équatoriale pour un DWNT fluctue beaucoup plus que pour le cas de nanotubes mono paroi et peut entraîner des changements drastiques de la mesure du diamètre quand on étudie, comme nous le faisons, la diffraction à partir d'une transformée de Fourier de l'image haute résolution. Dans le cadre de notre étude, on lui préférera la méthode utilisant les mesures directement faites sur l'image donnée par le microscope.

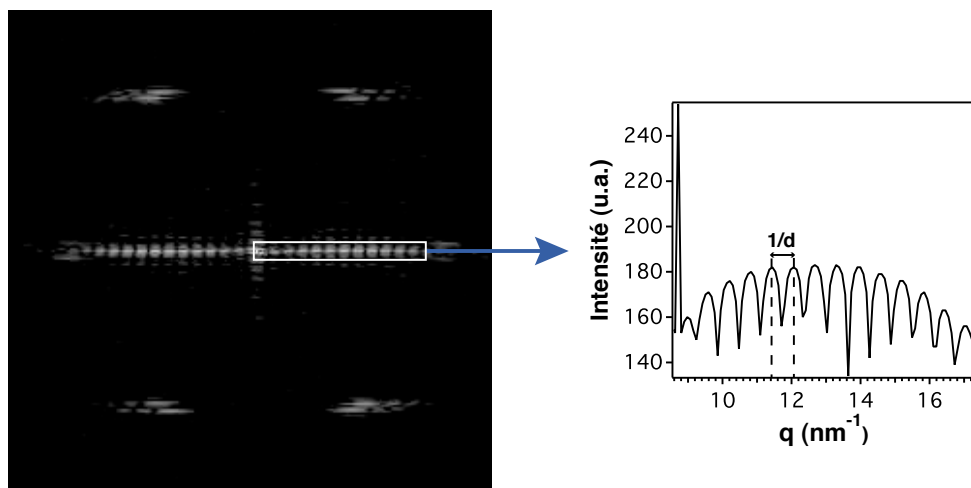


FIGURE 2.17 – Profil d'intensité de la ligne équatoriale de la transformée de Fourier d'une image de SWNT correspondant à une fonction de Bessel. La mesure du diamètre du SWNT se fait entre deux maxima d'intensité.

La figure 2.18 montre un exemple classique de détermination du diamètre d'un nanotube de carbone mono paroi, comme réalisé durant ma thèse. Les points d'inversion de contraste sont visibles dans le profil de frange donné par le logiciel DigitalMicrograph. En dehors de cette défocalisation, les franges s'épaississent et cette distance n'est plus directement corrélée au diamètre du tube. La détermination du diamètre d'un nanotube doit donc être faite avec précaution.

La mesure du diamètre (par analyse du profil d'intensité) et de l'hélicité (par analyse de la transformée de Fourier de l'image haute résolution) permet d'avoir directement accès aux indices chiraux d'un SWNT. Pour vérifier la validité du résultat, on simule la transformée de Fourier et l'image haute résolution correspondant aux indices (n,m) trouvés et on compare avec la transformée de Fourier expérimentale et l'image haute résolution expérimentale, comme présenté aux figures 2.19 et 2.20. La comparaison des positions des layerlines dans les transformées de Fourier expérimentales et simulées ainsi que le motif de Moiré dans les images expérimentales et simulées qui varie très sensiblement en fonction de la structure du nanotube permet de conclure proprement sur l'indexation du nanotube de carbone.

Cette méthode expérimentale appliquée aux SWNTs a été proposée pour la première fois en 2011 par Warner et al. [163]. Plus récemment, des analyses structurales de DWNTs en STM suivant le même principe commencent à apparaître [164]. Nous verrons dans le chapitre suivant comment nous avons réussi à déterminer rigoureusement la structure d'un DWNT en utilisant uniquement des images HRTEM.

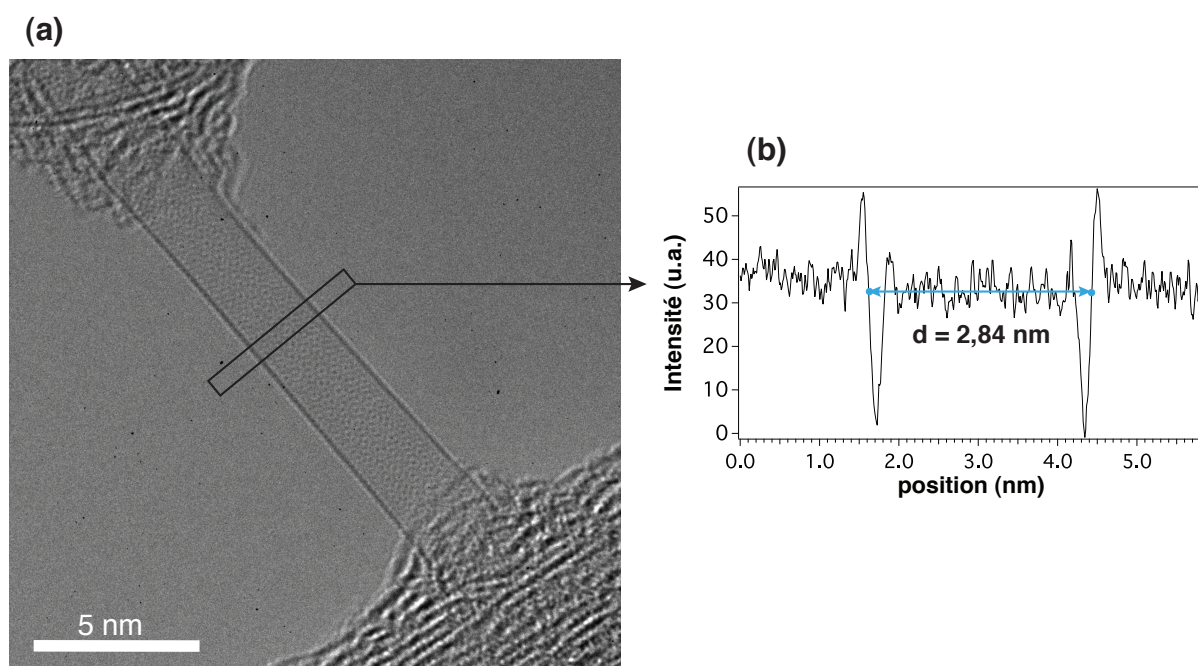


FIGURE 2.18 – (a) Image haute résolution d'un SWNT obtenue avec le microscope JEOL ARM 200F. (b) Profil de frange du SWNT correspondant à la zone rectangulaire noire. La mesure du diamètre du tube se fait entre les deux points d'inversion marqués en bleu. On conclut que le SWNT a un diamètre de 2,84 nm.

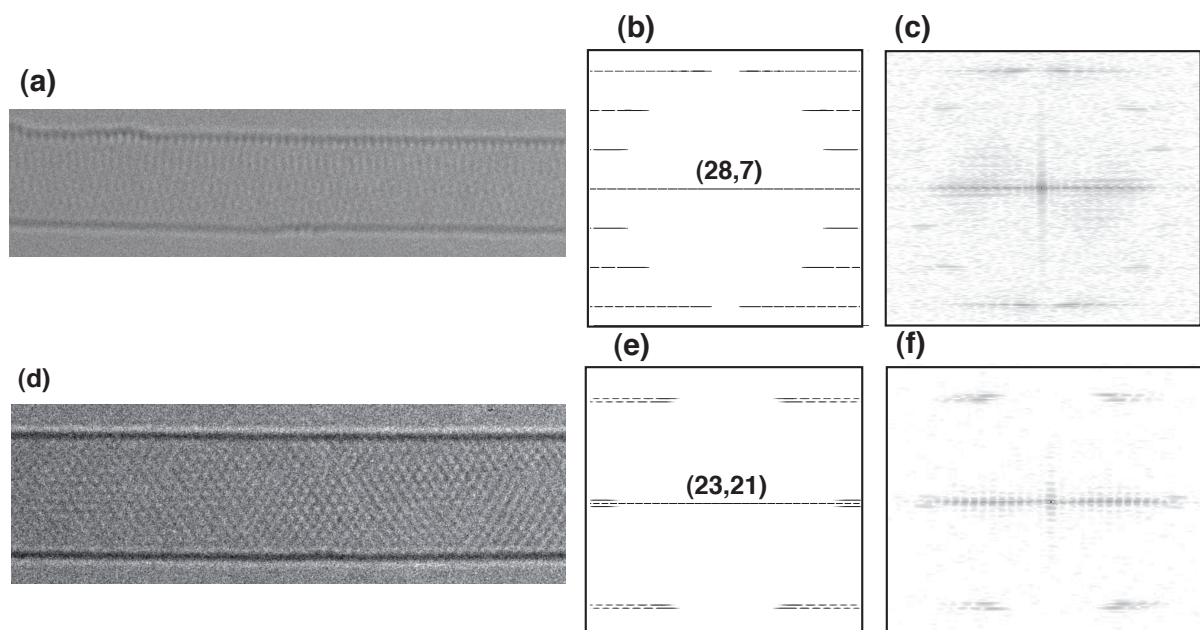


FIGURE 2.19 – (a) Image haute résolution d'un SWNT avec (b) sa transformée de Fourier simulée comparée à (c) sa transformée de Fourier expérimentale. (d) Autre exemple d'image haute résolution d'un SWNT avec (e) sa transformée de Fourier simulée comparée à (f) sa transformée de Fourier expérimentale. La TF simulée est validée si la position de ses layerlines correspond à celles de la TF expérimentale.



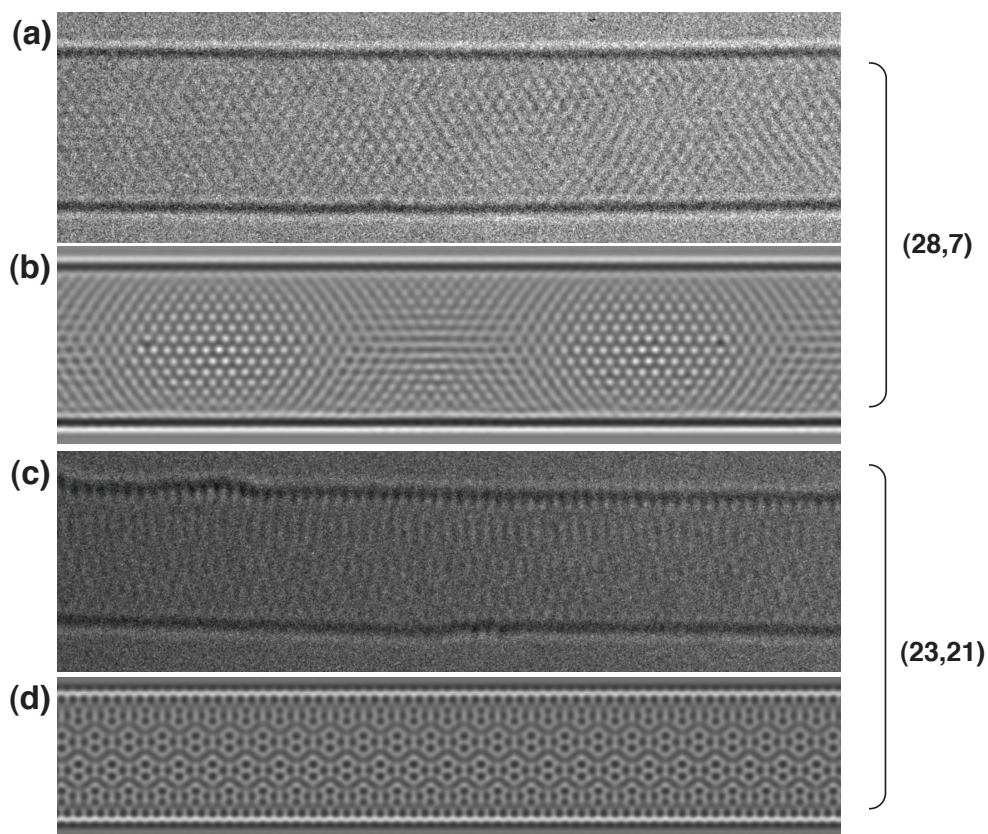


FIGURE 2.20 – (a) Image d'un SWNT observé au microscope JEOL ARM 200F et (b) son image haute résolution simulée associée. (c) Autre exemple d'une image d'un SWNT observé au microscope JEOL ARM 200F et (d) son image haute résolution simulée associée. Image haute résolution d'un SWNT observé au microscope JEOL ARM 200F. La bonne comparaison des motifs de Moiré des images expérimentales et simulées permet de valider l'indexation des nanotubes.

## 2.3 Modélisation de l'interaction interparoi

### 2.3.1 Introduction

Comme nous l'avons introduit dans le premier chapitre, un nanotube de carbone monoparoi présente un réseau carboné en nids d'abeille. Les atomes de carbone sont reliés dans l'axe du nanotube par des liaisons covalentes de type  $sp^2$ , une des plus fortes existantes. Ce type de liaison, qui nécessite beaucoup d'énergie pour être brisée, fait que chaque atome de carbone ne se lie qu'à trois autres atomes de carbone. Il y a donc présence d'un électron libre pour chaque atome de carbone, que l'on peut voir comme une liaison délocalisée. Pour mieux comprendre, les orbitales  $s$  et les orbitales  $p_x$  et  $p_y$  s'hybrident pour permettre la forte cohésion du cristal le long de l'axe du nanotube. D'autre part, l'orbitale atomique  $p_z$ , présente à chaque position atomique, est perpendiculaire au plan carboné et s'associe à d'autres orbitales  $p_z$  pour former un nuage électronique sur la surface du nanotube. Cette propriété électronique originale, caractéristique des formes carbonées présentant un réseau hexagonale, est à l'origine de la très bonne conductivité des nanotubes de carbone, supérieure à celle du cuivre par exemple ( $59,6 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ).

Quand on s'intéresse aux DWNTs, chaque tube concentrique présente des liaisons covalentes le long de leur axe, comme décrit précédemment, avec des distances C-C de l'ordre de  $1,4 \text{ \AA}$ . Cependant la cohésion structurale de ce type d'objet ne peut être décrite à l'aide de liaisons covalentes. La distance caractéristique interparoi d'un DWNT est très proche de celle séparant deux plans de graphite (autour de  $0,34 \text{ nm}$ ). Ainsi, à l'instar des plans graphitiques, le tube interne et le tube externe d'un nanotube double paroi sont reliés par une force d'interaction faible de type van der Waals.

Ce terme à longue portée s'avère donc indispensable à toute étude énergétique faite sur ce type d'objet nanométrique multicouches. Avec les récents progrès sur la physique des matériaux 2D hétérostructurés [165], un regain d'intérêt a été porté à l'étude de la force de van der Waals, qui permet de décrire l'interaction entre les différentes couches atomiques.

Lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés électroniques liées aux couplages inter-paroi, plusieurs types d'approches ont été proposées. Il s'agit le plus souvent d'approches *ab initio* ou semi-empiriques faites sur deux tubes monoparoi ayant une périodicité commune le long de leur axe [74, 7, 75, 76] même si, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, très peu de ces configurations sont observées expérimentalement. En revanche, pour étudier les propriétés énergétiques, une description précise de la structure électronique n'est plus nécessaire. Ainsi, en plus d'approches *ab initio* et semi-empiriques, des potentiels totalement empiriques sont proposés dans la littérature.

Dans la section qui suit, nous décrivons les différentes méthodes de calcul permettant de caractériser le couplage interparoi dans un DWNT quand on considère la force de van der Waals comme pilote de cette interaction pour les propriétés structurales.

### 2.3.2 Les différentes approches

#### 2.3.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le calcul de l'énergie totale d'un système quantique peut être réalisé en résolvant l'équation de Schrödinger mais à cause des interactions électron-électron, ce problème à  $N$  corps ne peut

être résolu exactement. On introduit alors des approximations visant à ramener ce problème à celui d'un électron se déplaçant dans un potentiel effectif dû aux ions et aux autres électrons. Dans ce sens, l'approximation d'Hartree-Fock, qui semble être la plus précise, reste difficile à appliquer dans le cas de solides et traite mal les corrélations électroniques. Pour décrire l'état fondamental d'un nanotube de carbone double paroi, on lui préfère la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT<sup>6</sup>). En effet, la méthode DFT s'avère être un outil parfaitement adapté pour calculer la structure électronique des matériaux et plus particulièrement des matériaux carbonés. Cependant cette approche n'est pas réellement appropriée pour traiter l'interaction de type van der Waals qui résulte essentiellement d'une interaction dipolaire à longue portée et qui se traduit par la présence d'un terme correctif de type non-local dans le calcul d'énergie.

Différentes approches existent dans la littérature pour traiter cette correction :

- on introduit un terme complètement empirique comme pour l'étude du graphène sur Ni (111) par Kozlov et al. dont le but était de mieux comprendre les mécanismes de formation du graphène par méthode CVD [166]. Ce terme purement empirique dépend de paramètres dont la signification physique est difficile à cerner dans le cas de nanotube de carbone.

- on ajoute un terme semi-empirique décrivant une interaction en  $1/r^6$  (voir équation 2.20). La fonctionnelle la plus connue est dite de Grimme et est largement utilisée par la communauté scientifique [167, 168]. On note  $E_{disp}$  le terme de correction correspondant à la dispersion de l'énergie du système et qui s'écrit comme suit :

$$E_{disp} = s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(\mathbf{R}_{ij}). \quad (2.20)$$

Dans l'équation 2.20,  $N_{at}$  est le nombre d'atomes dans le système,  $C_6^{ij}$  correspond au coefficient de dispersion pour la paire d'atomes  $ij$ ,  $s_6$  est le facteur d'échelle global dépendant seulement de la fonctionnelle de la densité utilisée et  $R_{ij}$  la distance interatomique. Afin d'éviter d'éventuelles discontinuités dans l'énergie de dispersion et faire tendre lentement l'énergie de dispersion vers 0 pour les grandes valeurs de  $R$ , on utilise une fonction *damping*  $f_{dmp}$  dite aussi de Fermi, donnée par :

$$f_{dmp}(\mathbf{R}_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}, \quad (2.21)$$

avec  $R_r$  un paramètre relié au rayon atomique considéré pour traiter la liaison de van der Waals et  $d$  un paramètre égal à 20.

Il existe aussi une méthode au-delà de la DFT qui tient compte d'un terme non-local. On parle de méthode GW ou RPA (Random Phase Approximation) qui sont des approches exactes mais non adaptées pour traiter des larges systèmes. À titre d'exemple, on peut également citer l'étude très précise sur l'interaction du graphène sur substrat métallique (Ni, Cu) [169, 170].

Cependant quand on traite le cas des DWNTs, il faut prendre en compte le problème de commensurabilité entre la paroi interne et externe qui n'ont généralement pas la même période le long de leur axe. Il est donc nécessaire d'étudier des systèmes de plusieurs centaines voire

---

6. sigle pour *Density Functional Theory* en anglais



milliers d'atomes pour bien comprendre cet effet. La principale limite de la méthode DFT non-locale est donc la taille de boîte du système, limitée à une centaine d'atomes. D'autres approches comme le modèle en liaisons fortes, utilisant un nombre plus important d'atomes permettent d'étudier plus proprement la structure électronique d'un DWNT sans le considérer comme deux tubes monoparoi commensurables.

### 2.3.2.2 Liaisons fortes

Il existe de très bons potentiels pour décrire les systèmes covalents [171] : on peut citer l'exemple des défauts dans le graphène où à l'aide d'un potentiel de type liaisons fortes, les auteurs ont étudié la diffusion et la reconstruction de défauts au sein du graphène [172]. Dans notre laboratoire, il existe un potentiel interatomique reposant sur un formalisme de type liaisons fortes basé sur des paramètres développés par Xu et al. [173]. Ces paramètres ont été proposés pour traiter des systèmes via une diagonalisation de l'Hamiltonien liaisons fortes. Cette méthode, bien que précise, reste limitée quand l'objectif est de relaxer des structures. Pour aller au-delà, le modèle utilisé ici repose sur un formalisme liaisons fortes intégrant une méthode d'ordre N dite de récursion [174]. Il est à noter qu'une telle approche nous donne accès aux énergies locales qui, comme nous le verrons par la suite, s'avèrera être très utile pour interpréter nos résultats. En effet, l'énergie du système peut s'écrire comme la somme de l'énergie de bande et de l'énergie répulsive. Ainsi, pour un atome  $i$  du système, on peut écrire :

$$E_{tot}^i = E_{band}^i + E_{rep}^i, \quad (2.22)$$

où l'énergie de bande  $E_{band}^i$  est donné par :

$$E_{band}^i = \int_{-\infty}^{E_f} (E - \epsilon_i^0) n_i(E) dE, \quad (2.23)$$

avec  $E_f$  qui correspond à l'énergie au niveau de Fermi,  $\epsilon_i^0$  au niveau d'énergie atomique et  $n_i(E)$  la densité d'états locale de l'atome  $i$ .

L'énergie de répulsion  $E_{rep}^i$  s'écrit comme :

$$E_{rep}^i = A \sum_{j \text{ atoms}} \exp \left\{ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right\}. \quad (2.24)$$

avec  $r_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$  et  $r_0$  la distance entre deux atomes de carbone premier voisin,  $A$  et  $p$  étant des paramètres donnés.

La figure 2.21 montre l'énergie totale de systèmes carbonés quand on change la distance interatomique. On trouve par exemple pour le graphène que l'énergie de cohésion est égal à -7,41 eV/at. L'ensemble du modèle énergétique que nous venons de décrire est adapté au nanotube de carbone double parois et intégré dans un code de relaxation structurale de type Monte Carlo [175] que nous décrirons à la fin de ce chapitre.

Une manière simple de traiter l'interaction de van der Waals dans un modèle liaisons fortes est d'introduire dans le calcul d'énergie un terme en  $1/r^6$  comme proposé par Grimme et al. [167],  $r$  étant la distance entre deux atomes de carbone de paroi différente. C'est la démarche que nous avons entreprise. Une façon rapide de tester notre implémentation a été d'étudier la stabilité d'une bicouche de graphène. Ce matériau, constitué de deux feuillets de graphène, constitue une

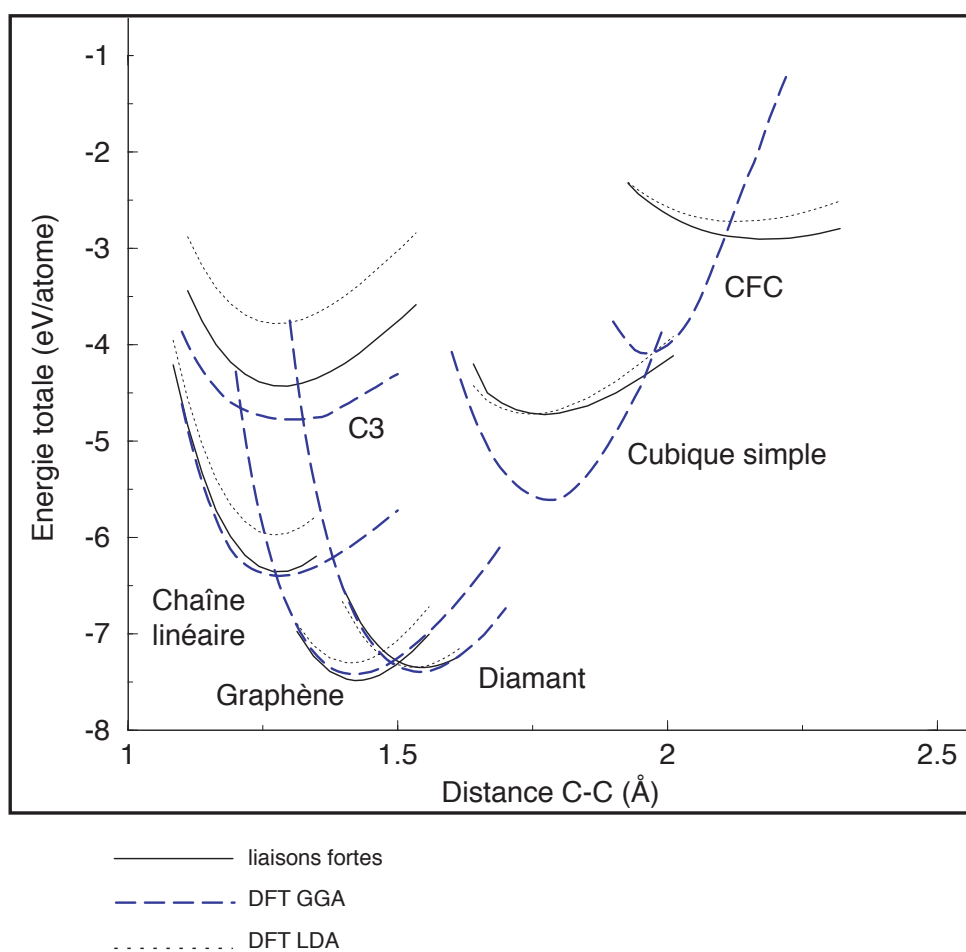


FIGURE 2.21 – Énergie totale en fonction de la distance interatomique pour différents systèmes carbonés, comme le graphène ou le diamant, provenant de la référence [174]. Les différentes formes de trait correspondent à différentes approximations.

première approche pour l'étude des DWNTs. Il présente deux types d'empilements commensurables : le premier de type AA où un atome de carbone du feuillet supérieur est situé juste à l'aplomb d'un atome de carbone du feuillet inférieur et le deuxième de type AB (empilement Bernal) où un atome de carbone du feuillet supérieur est positionné au centre d'un hexagone du feuillet inférieur. D'après le modèle que nous avons utilisé, une bicouche de graphène est plus stable si son empilement est de type AB (figure 2.22 (c)), et ce quelque soit la distance imposée entre les deux plans (figure 2.22 (d)) ce qui est en bon accord avec les données relevées dans la littérature [176, 177]. Comme le montre la figure 2.22 (a), dès que l'on applique une rotation de quelques degrés à un des feuillets de graphène du système, on voit apparaître périodiquement des motifs de Moiré révélant une alternance continue d'empilements AA et AB. Nous avons procédé à une analyse en énergie locale (rendu possible grâce à une méthode de récursion) qui nous a permis de mettre en avant la stabilité de certains domaines (figure 2.22 (b)). Ainsi même localement, l'empilement de type AB présente une énergie plus stable.

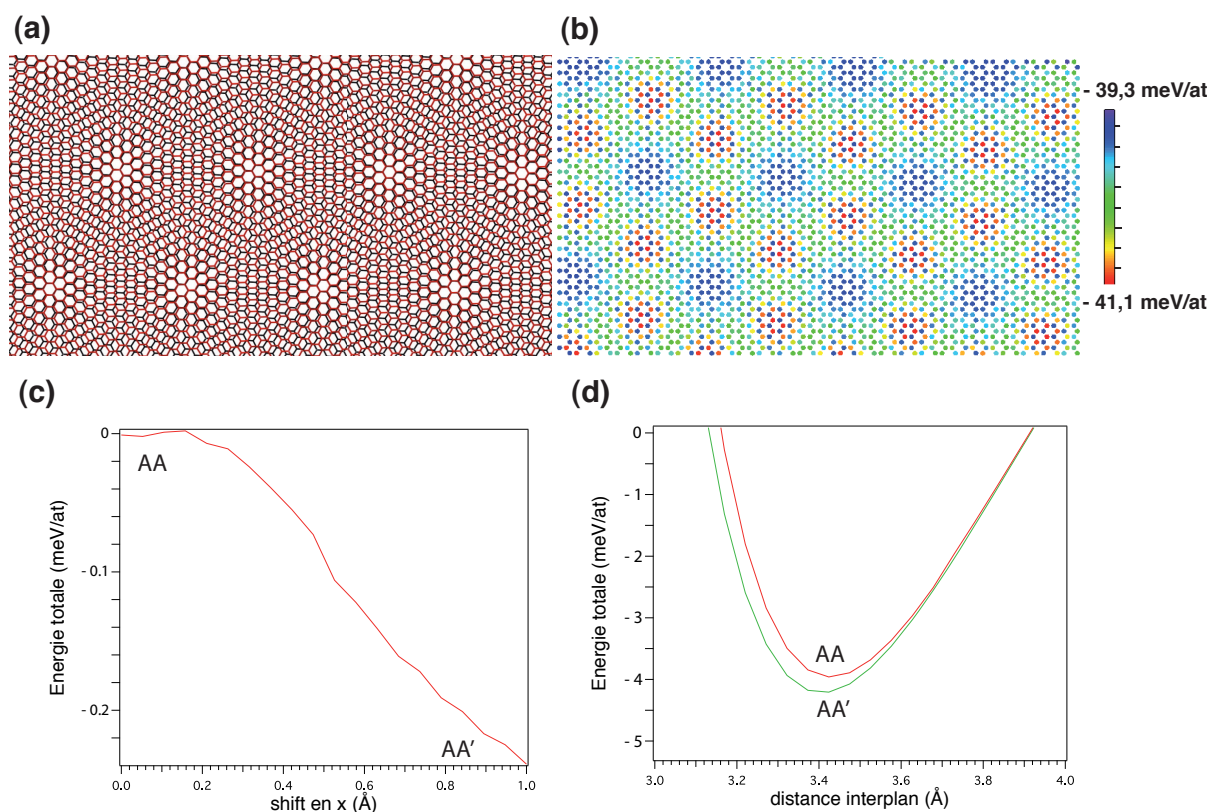


FIGURE 2.22 – (a) Modélisation du graphène double feuillet avec un angle de twist de  $5^\circ$  et (b) son profil énergétique associé. (c) Graphique montrant la différence d'énergie du graphène double feuillet quand on passe d'un empilement AA à un empilement AB. (d) Graphique présentant la variation du potentiel pour les deux types d'empilement quand on modifie la distance inter feuillet.

Même si cette méthode est rigoureuse et bien adaptée à l'étude de matériaux 2D, nous avons dû l'abandonner pour l'étude énergétique de DWNTs car elle est trop coûteuse en temps de calculs. En effet, pour les DWNTs, la courbure intrinsèque va modifier fortement la période

des motifs de Moiré et révéler des systèmes plutôt incommensurables. Comme le terme de type van der Waals est à longue portée, il fait intervenir une somme sur un nombre de voisins très important, ce qui alourdit fortement les calculs. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur une autre méthode de calcul utilisant une approche empirique.

### 2.3.2.3 Méthode empirique

La méthode empirique présente de très bons potentiels pour décrire les systèmes covalents. Les premiers potentiels ont été développés par Stillinger et Weber [178] en 1985 puis par Tersoff [179] en 1988 et reposent sur une description de l'énergie totale donnée par des termes additifs de paires complètement phénoménologiques. Une dépendance angulaire est également introduite pour tenir compte du caractère directionnel des liaisons  $sp^n$  du carbone. Pettifor et al. [180, 181] ont développé des potentiels qui tiennent compte d'une dépendance environnementale plus précise [182, 183] et permettent de reproduire plusieurs phases du carbone [184, 185]. La principale raison du succès de ces potentiels est le faible temps de calcul qu'ils nécessitent même en considérant des systèmes constitués de milliers d'atomes. De plus, des termes à longue portée ont été intégrés pour pouvoir traiter l'interaction van der Waals [186].

Dans l'étude que nous avons menée, en collaboration avec Yann Magnin (postdoctorant au CINaM à Marseille), le potentiel choisi a été développé par Kolmogorov et Crespi [187] et est largement utilisé à l'heure actuelle. Ce potentiel de type Lennard-Jones s'écrit de la façon suivante :

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right\}, \quad (2.25)$$

avec  $\epsilon$  et  $\sigma$  des paramètres relatifs à l'interaction entre les parois d'un DWNT, valant 2,39 meV et 3,41 Å respectivement.

A titre de test, nous avons également comparé la bicouche de graphène (AA et AB). Là encore les résultats sont en très bon accord avec la littérature, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

Pour aller au-delà, nous avons cherché à étudier la stabilité d'un SWNT en fonction de la température. En effet, des calculs DFT de Charlier et al. ont montré que si on considère un tube ouvert, alors les liaisons pendantes présentes au bord du tube sont instables et sont à l'origine de la fermeture du tube en forme de calotte [188]. Pour cela, notre modèle énergétique est également inséré dans une simulation Monte Carlo, expliquée en détail dans la section suivante. Nous avons ainsi étudié un tube (10,0) à différentes températures (voir figure 2.23). On peut constater qu'à une température de 2500K et surtout 3000K le tube se ferme spontanément ce qui est bien la signature d'une interaction à longue portée et cela montre le bon comportement de notre potentiel. À plus haute température, on observe la vaporisation du tube, comme attendu.

Ainsi cette approche empirique semble parfaitement adaptée pour étudier des DWNTs où on s'attend à traiter de larges systèmes de l'ordre de quelques milliers d'atomes.

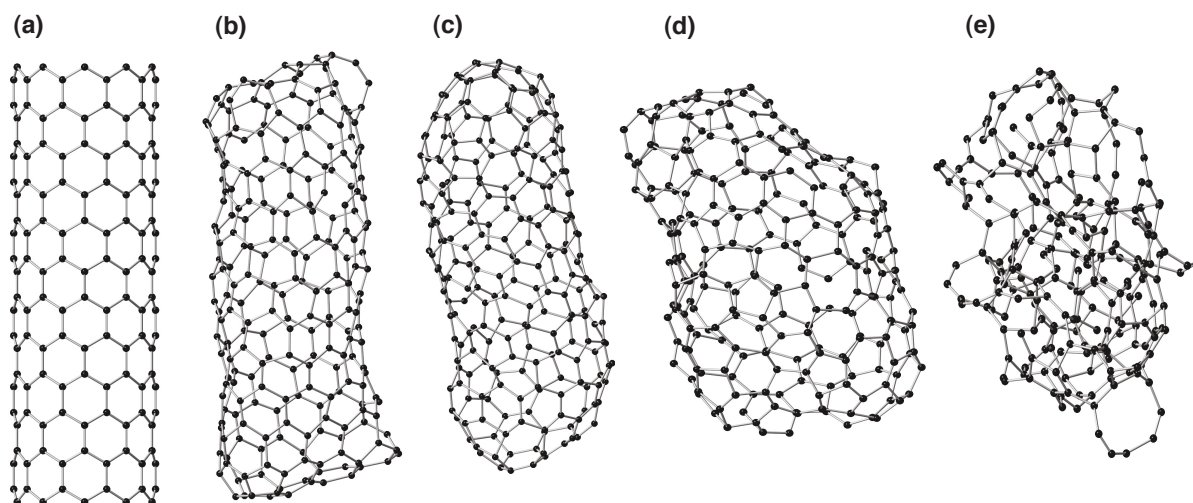


FIGURE 2.23 – (a) Simulation d'un tube  $(10,0)$  exposé à différentes températures : (b) 2500K, (c) 3000K, (d) 3500K et (e) 4500K.

### 2.3.3 Relaxation structurale : méthode Monte Carlo

Cette section s'appuie principalement sur la référence [175].

La méthode de Monte Carlo, qui repose sur des méthodes de mécanique statistique, permet d'évaluer certaines grandeurs physiques en effectuant une série de tirages aléatoires.

#### 2.3.3.1 Introduction et définitions

En physique statistique, les propriétés stables à l'échelle macroscopique d'un système peuvent être reliées aux propriétés dynamiques qui apparaissent à l'échelle microscopique. Un état microscopique d'un système macroscopique de  $N$  particules est défini, à l'instant  $t$  donné, par  $6N$  degrés de liberté ( $3N$  positions et  $3N$  impulsions). Pour définir l'état microscopique d'un système, on introduit le concept d'espace des phases à  $6N$  dimensions où chaque point de cet espace représente, pour un système à  $N$  particules, un état défini par  $6N$  degrés de liberté. Pour un système isolé à l'équilibre macroscopique, tous les états microscopiques accessibles ont même probabilité (*Postulat d'équiprobabilité en phase*). Si on considère une grandeur  $A$  quelconque du système, sa valeur instantanée  $A(t)$  fluctue au cours du temps. Sa valeur macroscopique à l'équilibre thermodynamique est une moyenne de tous les microétats occupés par le système qui ne cesse de transiter d'un état microscopique à un autre. La moyenne temporelle d'une telle variable est définie de la façon suivante :

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt . \quad (2.26)$$

Une autre façon de caractériser cette grandeur  $A$  repose non plus sur une moyenne temporelle mais sur une moyenne définie sur un nombre  $N$  de systèmes identiques qui constituent un ensemble. Ces  $N$  systèmes présentent des valeurs instantanées différentes de la grandeur  $A$  mais

ont la même valeur moyenne dans le temps. La moyenne d'ensemble d'une variable  $A$  est donnée par la valeur  $A$  moyennée sur tous les systèmes de l'ensemble :

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N A_k . \quad (2.27)$$

La mécanique statistique est fondée sur le principe ergodique qui postule l'équivalence entre moyenne temporelle et moyenne d'ensemble.

### 2.3.3.2 Ensemble Canonique

Soit  $i$  un état microscopique d'énergie  $E_i$  d'un système  $S$  étudié. Dans un ensemble canonique, (à  $N, V, T$  constants), la probabilité  $p_i$  que le système  $S$  se trouve dans l'état microscopique  $i$  ne dépend que de l'énergie  $E_i$  de cet état et est donnée par :

$$p_i(N, V, T) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(N, V, T)} , \quad (2.28)$$

où  $\beta = 1/kT$  avec  $T$  la température,  $k$  la constante de Boltzmann et  $Z(N, V, T)$  la fonction de partition canonique du système donnée par :

$$Z(N, V, T) = \sum_{j=1}^N e^{-\beta E_j} . \quad (2.29)$$

### 2.3.3.3 Algorithme de Metropolis

La valeur moyenne d'une grandeur  $A$  se calcule sur l'ensemble des configurations possibles. Mais le nombre important d'états microscopiques occupés par le système rend impossible le calcul direct de cette moyenne. Il est donc nécessaire de réduire considérablement le nombre de configurations qui seront choisies parmi l'espace des phases total, suivant la méthode de Monte Carlo. Dans cette approche, une solution donnée consiste à évaluer les moyennes seulement sur les microétats qui contribuent le plus à la valeur de cette moyenne. Les configurations ne sont donc pas choisies de manière uniforme. Par définition, l'énergie moyenne dans l'ensemble canonique d'un système classique s'écrit :

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(N, V, T)} E_i . \quad (2.30)$$

La méthode Monte Carlo a donc pour objectif de calculer ce type de moyenne. Toutefois il est nécessaire d'imposer une technique d'échantillonnage biaisé de l'espace des phases pour éviter une convergence vers le résultat exact trop lente. En effet, le facteur de Boltzmann rend le poids, d'un grand nombre de ces configurations, négligeable. Dans la pratique, l'idée consiste à générer une distribution dont les différentes configurations apparaissent avec la probabilité,  $P_i$  :

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} ,$$

la valeur moyenne de la quantité  $\langle E \rangle$  devient donc :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_C} \sum_i E_i .$$

Le problème est que la connaissance de cette grandeur dépend du calcul de la fonction de partition que l'on ne sait pas calculer. La solution consiste donc à établir une chaîne dite de Markov de configurations à partir d'une configuration initiale arbitraire. Pour engendrer une telle suite, nous utilisons dans notre étude l'algorithme de Metropolis. En pratique l'algorithme de Metropolis se présente de la manière suivante : soit  $E_i$  l'énergie d'une configuration initiale et  $E_j$  l'énergie de la configuration testée. Si  $E_j$  est inférieure à  $E_i$ , la nouvelle configuration est toujours acceptée. Si  $E_j$  est supérieure à  $E_i$ , la nouvelle configuration est acceptée avec une probabilité  $e^{-(E_j-E_i)}$ . Plus le nombre de configurations générées est important, plus la valeur moyenne de  $A$  sera proche de la valeur réelle. Le passage de la configuration  $i$  à  $j$  est obtenu en effectuant au hasard le déplacement d'une particule. Le choix du déplacement caractérise la qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases.

À travers les outils et méthodes expérimentales exposées dans ce chapitre, nous pouvons dès lors expliquer les résultats qui vont suivre. Chacune des techniques sera approfondie suivant le chapitre la concernant.





## Chapitre 3

# Analyse structurale par MET des nanotubes de carbone double parois

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps la méthode d'investigation que nous avons mise en place au cours de ma thèse pour déterminer la structure de nanotubes de carbone double parois. Pour cela, et c'est la force de cette technique, seul un microscope de haute résolution en mode imagerie est requis. En effet, les images de haute résolution, comme nous l'avons énoncé dans le chapitre précédent, renferment toutes les informations structurales d'un tube, soit ses diamètres interne et externe, ses hélicités et sa nature électronique. La partie qui va suivre présente en détail toutes les étapes nécessaires à l'analyse de ces images. Après avoir exposé notre méthode à travers plusieurs exemples, nous présenterons les différentes statistiques relatives à la structure de nos échantillons suivant divers paramètres bien choisis. Enfin nous discuterons de nos résultats quant aux choix de ces paramètres et leurs corrélations et les comparerons avec les données de la littérature.

### 3.1 Méthode de détermination structurale des DWNTs

#### 3.1.1 Introduction

Comme rappelé précédemment, un nanotube de carbone mono paroi est entièrement défini structurellement si l'on connaît ses indices d'Hamada  $(n,m)$ . Pour déterminer la structure d'un nanotube de carbone double parois, il est nécessaire de définir pour chaque paroi sa paire d'indices. Ainsi un DWNT dont la structure est connue sera caractérisé par une double paire d'indices  $(n_i, m_i)@(n_e, m_e)$ , selon la convention *tube interne@tube externe*.

La méthode de caractérisation structurale de DWNTs la plus répandue dans la littérature est la méthode de détermination des indices chiraux  $(n_i, m_i)@(n_e, m_e)$ , réalisée à partir de l'analyse de la figure de diffraction électronique du DWNT. Comme cette technique d'investigation ne nécessite pas de travailler avec des images de DWNTs de résolution atomique, elle a pu être largement exploitée par la communauté scientifique dans le domaine pour déterminer la structure des nanotubes [161, 106, 107, 73]. Cependant, pour pouvoir exploiter cette technique, il faut que les nanotubes soient bien isolés et ne présentent aucune courbure de leur axe principal pour avoir une figure de diffraction précise.

Hirahara et al. ont montré un exemple de détermination d'indices chiraux d'un DWNT directement à partir de sa figure de diffraction [105]. Nous nous appuyons sur son travail pour

expliquer cette méthode de caractérisation structurale que l'on peut voir à la figure 3.1.

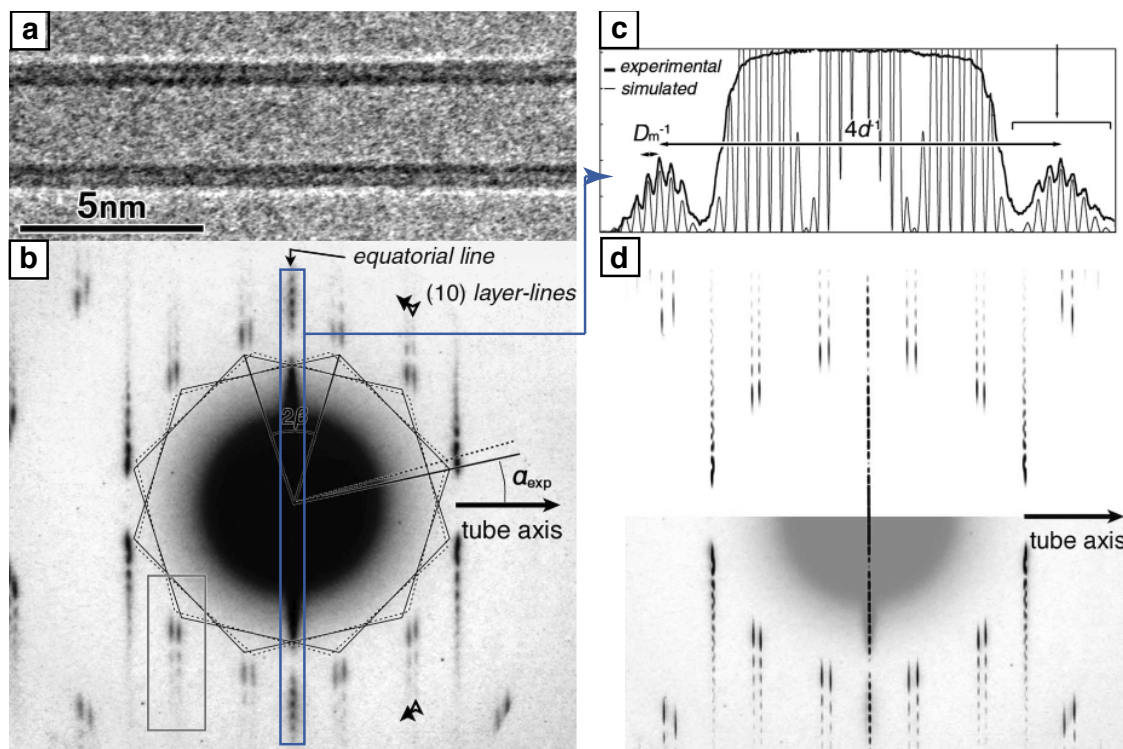


FIGURE 3.1 – (a) Image expérimentale d'un DWNT obtenu par MET et (b) sa figure de diffraction électronique. Après avoir mesuré sur la figure de diffraction les hélicités du tube interne et externe, on détermine leur diamètre en mesurant la distance  $d$  et  $D_M$  dans le (c) profil d'intensité de la ligne équatoriale. Pour vérifier la bonne assignation de la double paire d'index au DWNT étudié, on effectue une (d) comparaison entre la figure de diffraction simulée (haut) et expérimentale (bas) [105].

La figure 3.1 (b) montre que les maxima d'intensité des layerlines définissent deux paires d'hexagones tracés en traits pleins et pointillés et correspondent aux tubes interne et externe respectivement. Les hélicités du tube interne et du tube externe correspondent à la moitié de l'angle entre deux sommets d'hexagones. Pour assigner une hélicité à un tube (interne ou externe), il faut observer la périodicité des maxima d'intensité des layerlines de chaque paire d'hexagones. La période la plus grande correspond au tube externe et la période la plus faible au tube interne. Pour déterminer le diamètre, il faut étudier le profil d'intensité de la ligne équatoriale qui correspond à la convolution de deux fonctions de Bessel. Cette convolution est caractérisée par des maxima d'intensité périodiques de période  $D_M^{-1}$  et une fonction enveloppe de période  $d^{-1}$ , avec  $D_M$  le diamètre moyen du DWNT (moyenne entre le diamètre du tube interne et du tube externe) et  $d$  la distance interparoi respectivement (voir figure 3.1 (c)). En déterminant ces deux périodes, on peut avoir directement accès aux diamètres internes  $d_{int}$  (égal à  $D_M - d$ ) et externe  $d_{ext}$  (égal à  $D_M + d$ ) du DWNT. À partir des diamètres et des hélicités du tube interne et externe, on peut connaître les indices chiraux du DWNT diffracté grâce aux équations 1.2 et 1.3 du chapitre 1. Pour vérifier le résultat, on confronte la figure de diffraction expérimentale avec la transformée de Fourier simulée du supposé DWNT, en regardant si les positions des layerlines

sont identiques (voir figure 3.1 (d)). Si le lien entre les deux figures de diffraction est établi, alors le DWNT observé expérimentalement peut être indexé par les valeurs trouvées préalablement.

Deux autres exemples de détermination d'indices chiraux à partir des clichés de diffraction sont présentés dans les figures 3.2 et 3.3. Dans ces exemples, les auteurs utilisent une autre méthode de détermination des diamètres interne et externe d'un DWNT, qui consiste à calculer les distances entre les layerlines et la ligne équatoriale provenant de la figure de diffraction électronique [106]. Cette méthode de détermination des diamètres, plus précise, est celle que nous avons adoptée et sera expliquée en détail dans la suite de ce chapitre.

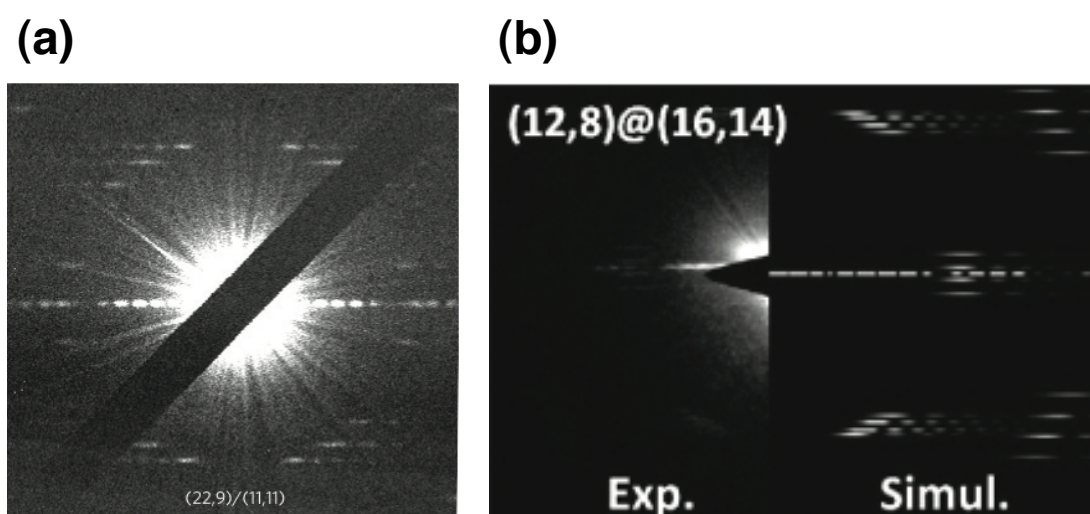


FIGURE 3.2 – (a) Diffraction électronique d'un DWNT dont les indices chiraux sont  $(22,9)@(11,11)$  (référence [107]). (b) Dernière étape de la détermination structurale d'un DWNT qui consiste à comparer la figure de diffraction expérimentale (gauche) avec une figure de diffraction simulée (droite) correspondant à un DWNT  $(12,8)@(16,14)$  (référence [73]).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.3 (a), Zhu et al. sont allés plus loin dans la vérification d'indexation du DWNT observé en comparant l'image haute résolution expérimentale, reformée par transformée de Fourier inverse de la figure de diffraction, et l'image haute résolution simulée d'un DWNT caractérisé par les indices chiraux calculés [161]. L'image obtenue par transformée de Fourier inverse possède un meilleur contraste qui permet donc de valider ou contester plus efficacement la double indexation calculée du DWNT.

Les avancées récentes en microscopie électronique haute résolution comme la mise en place de correcteurs d'aberration sphérique permettent d'obtenir des images de nanotubes où l'information atomique est directement visible. Comme mentionné dans le chapitre 2, une autre technique de caractérisation structurale des nanotubes de carbone a pu ainsi être proposée par Warner et al. [163] dans le cas des SWNTs. Cette méthode ne s'appuie plus sur la figure de diffraction électronique mais directement sur les images avec une résolution atomique. À partir de ces images, il est possible d'obtenir une transformée de Fourier numérique facilement exploitable. De plus, les images expérimentales peuvent être directement comparées avec des images haute résolution simulées.

comparing the reconstructed image and the optical

Table 1  
Experimental  $\alpha_A, d_A, d_T$  and possible solutions  $(n, m)$  for different DWNTs

DWNTs	$\alpha_A$ (°)	$d_A$ (nm)	$d_T$ (nm)	$(n, m)$	$\delta_d, \delta_\alpha$
Chiral	23.19	<b>2.94</b>	<b>3.07</b>	<b>(27, 17)</b>	<b>0.8%, 0.2°</b>
				(27, 18)	1.3%, 0.6°
				(28, 17)	1.6%, 0.8°
Armchair	30	2.24	2.37	<b>(17, 17)</b>	1.2%, 0°
				<b>(34, 0)</b>	0.8%, 0°
zig-zag	0	2.59	2.72	(35, 0)	2.2%, 0°

$\delta_d, \delta_\alpha$  represent the errors of  $\alpha_A$  and  $d_T$  for the best assignments (bold), respectively.

tion of a DWNT (Fig. 3b), four hexagons represent the first maximum lines (white arrows) of different layers corresponding to the inner and outer tubes, respectively. The apparent diameters and index angles of its constituting tubes can be deduced independently.  $d_T = 3.75@4.50 \text{ nm} \pm 3\%$ ,  $\alpha_A = 27.23@21.65 \pm 1^\circ$ . The results are 10 possible solutions for this DWNT. From the systematic analysis mentioned above, (30, 25)@(41, 24) is the best fitting solution with  $\delta_d = 0.9%@0.6\%$ ,  $\delta_\alpha = 0.1^\circ@0.1^\circ$ . Fig. 3c shows the corresponding reconstructed image and simulation image. A simple comparison of the profiles of experimental equatorial line with theoretical one further confirms this assignment (Fig. 3b).

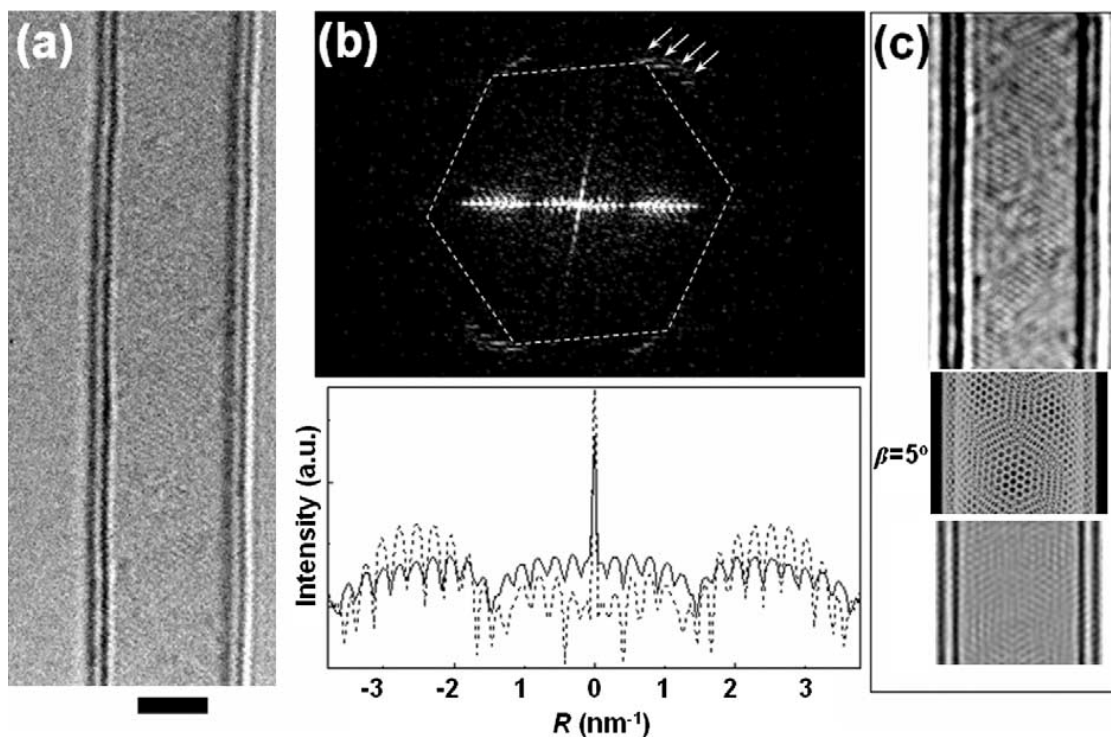


Fig. 3. (a) HRTEM image of a DWNT and (b) its corresponding optical diffraction (top) with profile of the equatorial line (solid line) and simulation result for the best assignment (30, 25)@(41, 24) (dot line) (bottom). (c) Reconstructed image and simulation image of DWNT (30, 25)@(41, 24) with  $\beta = 5^\circ$ . Scale bar is 2 nm.

FIGURE 3. (a) Image haute résolution d'un DWNT (la barre noire correspond à 2 nm). (b) Figure de diffraction électronique du DWNT (haut). Les flèches blanches indiquent la position de layerlines. Le profil d'intensité de la ligne équatoriale (bas) permet de calculer le diamètre interne et externe du DWNT. (c) Comparaison entre image reconstruite du DWNT par transformée de Fourier inverse et image haute résolution simulée. Le DWNT est alors assigné des indices (30,25)@(41,24) (référence [161]).

Cette méthode de détermination structurale a été adaptée dans notre cas aux DWNTs. Nous l'avons préférée à l'exploitation directe d'un diagramme de diffraction car l'agencement des tubes présents dans nos échantillons rend difficile l'acquisition de la diffraction d'un tube isolé. La figure 3.4 présente plusieurs clichés obtenus à l'aide du microscope Jeol ARM 200F à différents grossissements. On peut y voir un nombre important de tubes courbés et emmêlés les uns aux autres, qui se regroupent généralement sous la forme de fagots. Comme la diffraction électronique se réalise le plus souvent avec une ouverture de diaphragme comprise entre 50 et 100 nm, il n'est pas possible d'utiliser cette technique dans le cas de nos échantillons complètement dispersés car cela reviendrait à diffracter un tube ayant une longueur égale à celle de l'ouverture et surtout ne présentant aucune courbure.

Dans les sous-sections qui suivent, nous expliquons en détail les différentes étapes qui permettent d'indexer proprement un DWNT.

### 3.1.2 Diamètres

Dans cette première étape, nous allons déterminer le diamètre propre à chacune des parois du DWNT. Pour cela, comme présenté pour les SWNTs au chapitre 2, on utilise directement l'image fournie par le microscope qu'il soit de haute résolution ou non. En effet, comme pour le cas des SWNTs, le microscope conventionnel Philips CM20 s'il est à la défocalisation de Scherzer donne les mêmes renseignements sur la paroi du tube que le microscope haute résolution JEOL ARM 200F, comme on peut le voir à la figure 3.5. Les contrastes dans l'image du potentiel projeté correspondent bien aux changements de contraste dans l'image simulée, à la défocalisation de Scherzer. Ainsi, la mesure du diamètre interne et externe se fait en prenant les bords extérieurs des premières et deuxième franges noires à la défocalisation de Scherzer, correspondant aux changements de contraste de part et d'autre du nanotube interne et externe, et aux points d'inversion associés. Ces points d'inversion de contraste sont visibles dans le profil de frange et se définissent comme le point médian entre la position du maximum de contraste et la position du minimum de contraste au niveau des parois atomiques. Ils permettent d'avoir une estimation des deux diamètres à 0,5 Å près. Même si cette barre d'erreur semble faible, la structure d'un tube peut varier très sensiblement suivant son diamètre et chaque diamètre peut être associé à plusieurs hélicités. Les étapes qui vont suivre permettront de confirmer cette étape préliminaire.

Pour caractériser entièrement un nanotube par notre méthode, il est nécessaire d'obtenir dans un premier temps des images avec une résolution atomique. Ainsi, nous avons choisi de travailler avec le microscope Jeol ARM 200F, dans des conditions de défocalisation légèrement négatives et à 80 kV. Nous présentons à la figure 3.6 un exemple de détermination expérimentale du diamètre interne et externe pour un DWNT réalisée à l'aide du microscope Jeol ARM 200F.

Pour une plus grande clarté de l'exposé, nous détaillerons les différentes étapes de la méthode de caractérisation à partir de cet exemple de DWNT. D'autres exemples de détermination structurale de DWNTs seront présentés dans la section suivante.

### 3.1.3 Hélicités

Le tube interne et externe d'un DWNT possèdent chacun leur hélicité propre. Pour les déterminer, on analyse la transformée de Fourier de l'image haute résolution du DWNT, comme présentée à la figure 3.7. Cette figure contient plusieurs réflexions provenant de la partie inférieure



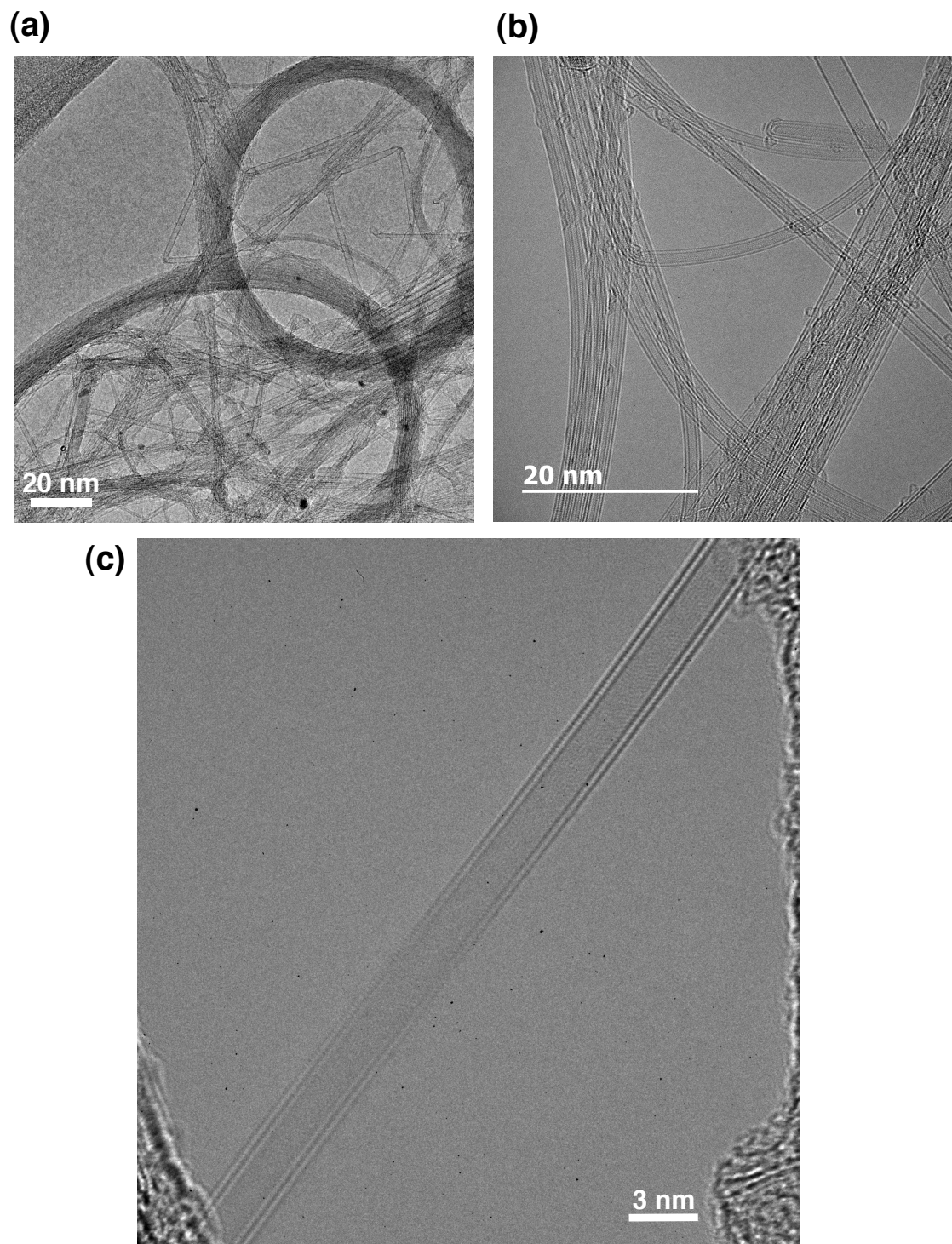


FIGURE 3.4 – (a) Image obtenue avec le microscope Philips CM20 où l'on peut voir plusieurs types de populations de nanotubes comme des SWNTs ou des DWNTs, agencés en fagots, en boucle (cercles noirs) ou isolés (grandissement 50000). (b) Image haute résolution obtenue avec le microscope Jeol ARM 200F présentant des nanotubes de carbone à majorité double parois. Les tubes sont soit rectilignes soit courbés dans le plan image (grandissement 800000). (c) Image haute résolution obtenue avec le microscope Jeol ARM 200F montrant un DWNT rectiligne mais courbé dans le plan perpendiculaire au plan image. La défocalisation va être alors modifiée ce qui explique l'inversion de contraste : les zones de densité atomiques sont imagées en noir (partie haute) puis en blanc (partie basse) en passant par une zone sans contraste (partie centrale) (grandissement 800000).

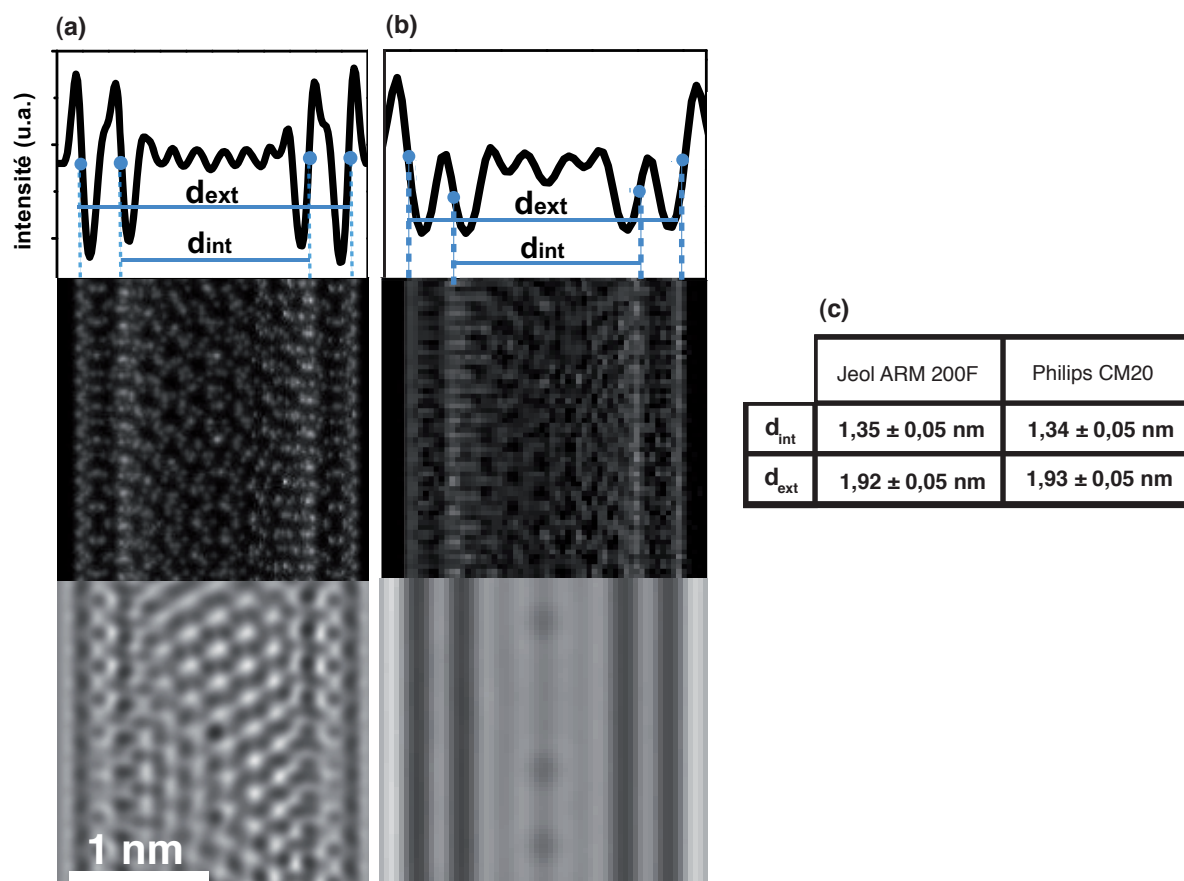


FIGURE 3.5 – Détermination du diamètre d'un DWNT en comparant de bas en haut l'image simulée, le potentiel projeté et le profil d'intensité du même DWNT simulé pour une observation (a) au microscope haute résolution JEOL ARM 200F avec une défocalisation de - 3 nm à 80 kV et (b) au microscope conventionnel Philips CM20 avec une défocalisation de - 60 nm à 120 kV. (c) Tableau récapitulatif des valeurs mesurées du diamètre interne et externe en fonction du microscope électronique. La différence de mesure est très faible, de l'ordre de 0,1 Å.

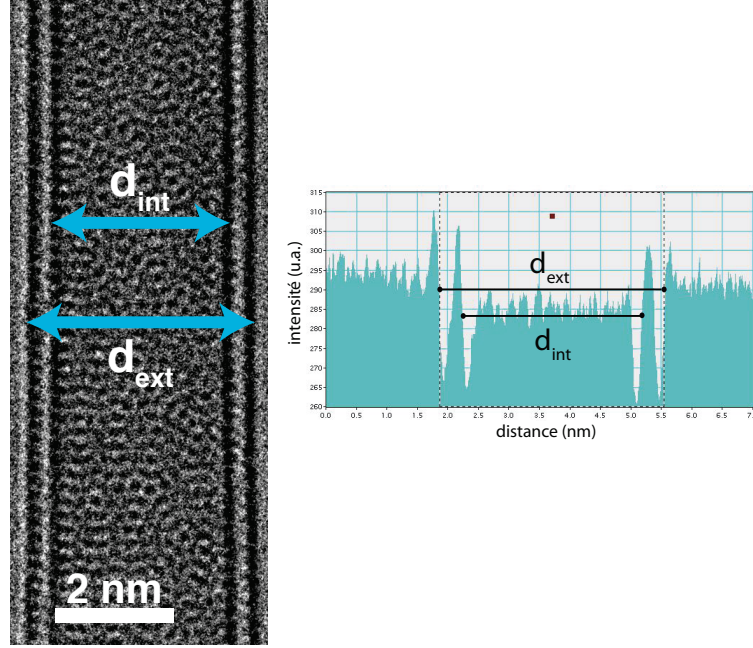


FIGURE 3.6 – Image haute résolution d'un DWNT. On détermine le diamètre interne et externe du DWNT qui sont égaux respectivement à 3,02 nm et 3,68 nm avec une erreur de 0,5 Å.

et supérieure du tube interne et externe. Pour chaque tube, des réflexions sont distribuées sur des cercles concentriques et chaque cercle est constitué de 12 réflexions réparties aux sommets de deux hexagones. Ainsi la transformée de Fourier d'un DWNT est caractérisée par une double paire d'hexagones. Dans la plupart des exemples, il n'est pas possible à ce stade d'assigner une paire d'hexagones au tube interne ou externe. Cependant, dans cet exemple, on distingue clairement que les maxima d'intensité des layerlines les plus éloignées de ligne équatoriale ne présentent pas les mêmes périodes. Comme la période des maxima est plus courte pour les hexagones bleus, cette paire d'hexagones correspond au tube interne. Pour connaître la valeur des hélicités du tube interne et externe, nous pouvons procéder de deux façons. Chaque paire d'hexagones est reliée à une hélicité, égale à l'angle entre deux sommets d'hexagone, comme on peut le voir dans la figure 3.7. Cependant, comme pour le cas des SWNTs, cette méthode de détermination de l'hélicité reste imprécise. En effet, la barre d'erreur est parfois supérieure à 1° car dans le cas de transformées de Fourier numériques, les premiers maxima d'intensité des layerlines situées aux plus hauts sommets des hexagones n'ont pas de position latérale précise. Une imprécision d'un degré peut modifier l'indexation d'un tube et confondre par exemple un nanotube semi conducteur avec un nanotube métallique. Par conséquent, nous avons préféré analyser la transformée de Fourier de l'image haute résolution d'un DWNT en mesurant les distances  $d_2$  et  $d_3$  entre la ligne équatoriale et la deuxième et troisième layerlines pour chaque paire d'hexagones, représentée en rouge et en bleu. On obtient alors, d'après l'équation 3.1, deux hélicités  $\theta_1$  et  $\theta_2$  avec une précision de 0,5°, relatives à chaque paire d'hexagones.

$$\theta = \arctan \left\{ \frac{2 * d_2 - d_3}{\sqrt{3}d_3} \right\} \quad (3.1)$$



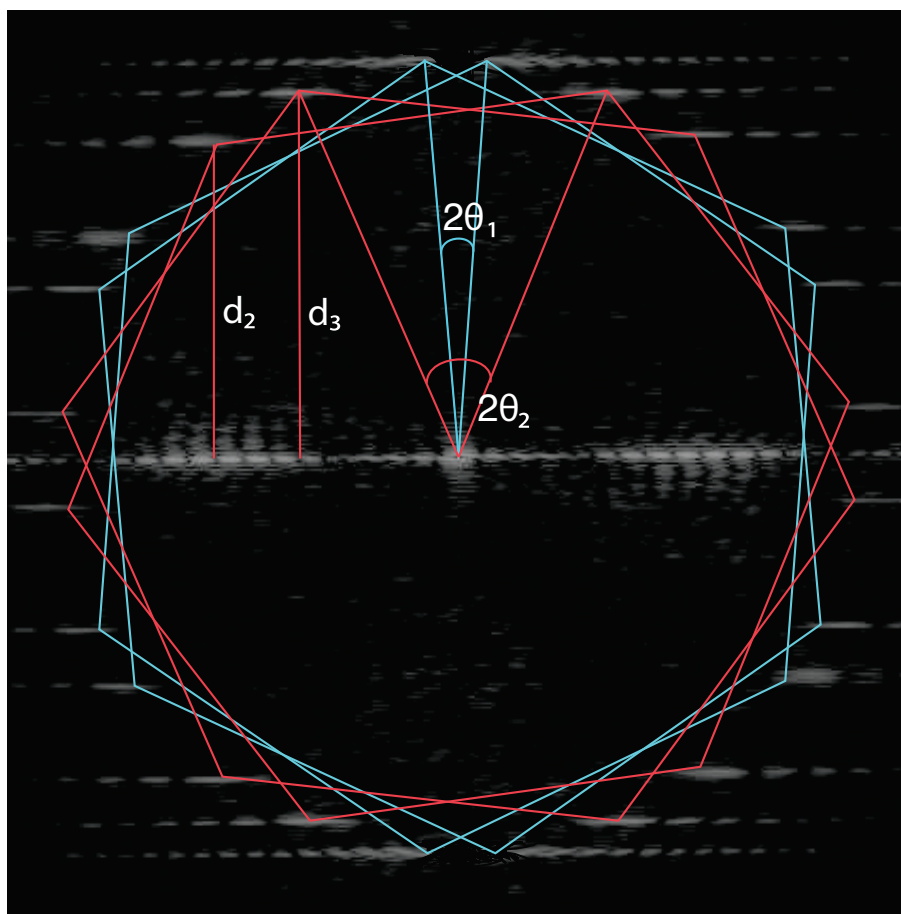


FIGURE 3.7 – *Transformée de Fourier faite à partir de l'image haute résolution de la figure 3.6. La détermination des hélicités est calculée à partir des distances  $d_2$  et  $d_3$  associées au tube interne et externe et déterminées par la présence de la double paire d'hexagones (rouge et bleu).*

Une fois que l'on a trouvé les diamètres interne et externe d'un DWNT et les hélicités  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , on cherche les différentes indexations  $(n,m)$  possibles du DWNT. Pour cela, on reporte les diamètres interne et externe déterminés par l'analyse du profil d'intensité de l'image et les deux valeurs d'hélicité déterminées par l'analyse de la transformée de Fourier de l'image haute résolution dans un diagramme  $(d,\theta)$ - $(n,m)$  (voir figure 3.8). Ce diagramme permet d'obtenir directement les indices d'Hamada d'un tube en connaissant son diamètre et son hélicité. Il se présente de la façon suivante : sa forme en cône avec un angle d'ouverture de  $30^\circ$  provient directement de la symétrie du tube qui retrouve le même arrangement atomique quand on tourne le vecteur chiral  $\mathbf{C}_h$  de  $30^\circ$ , les hexagones correspondent aux différentes indexations de tube (avec l'indexation minimale  $(0,0)$  située en haut à gauche sur la pointe du cône). Les différents hexagones se trouvent entre les configurations zigzag ( $n \neq 0, m = 0$ ) correspondant aux hexagones situés sur la ligne horizontale passant par l'index  $(0,0)$  et les configurations armchair ( $n, n$ ) situées à  $30^\circ$  de cette ligne horizontale.

Pour reporter dans ce diagramme le diamètre interne  $d_{int}$  et externe  $d_{ext}$  d'un DWNT, on trace un cercle dont le centre est situé au centre de l'hexagone d'indice  $(0,0)$  et dont le rayon est égal à  $\pi d_{int}$  et  $\pi d_{ext}$ . De plus, le cercle doit posséder une épaisseur correspondant à la barre d'erreur de  $0,5 \text{ \AA}$ . On remarque alors que plus le diamètre d'un tube augmente, plus le nombre d'hexagones que croise le cercle augmente. Ainsi un nanotube de grand diamètre possède un plus grand nombre d'indexations possibles, comparé à un nanotube de plus faible diamètre, ce qui rend la tâche plus compliquée.

Pour reporter les deux angles d'hélicité  $\theta_1$  et  $\theta_2$ , on trace deux droites passant par l'origine du diagramme  $(0,0)$  et faisant un angle  $\theta_1$  et  $\theta_2$  avec la ligne horizontale correspondant aux configurations zigzag. Pour représenter la barre d'erreur de  $0,5^\circ$  due au calcul de l'hélicité, on trace un cône avec une ouverture angulaire correspondant à cette barre d'erreur.

Les différentes intersections de ces droites avec les cercles relatifs aux rayons des tubes nous donnent plusieurs solutions d'indexation pour le tube interne  $(n_i, m_i)$  (croisements entre les droites correspondant à  $\theta_1$  et  $\theta_2$  et le cercle de rayon  $\pi d_{int}$ ) et pour le tube externe  $(n_e, m_e)$  (croisements entre les droites correspondant à  $\theta_1$  et  $\theta_2$  et le cercle de rayon  $\pi d_{ext}$ ). Un exemple est donné à la figure 3.8 et on peut voir, qu'après report des diamètres interne et externe et des hélicités encore non assignées, les zones d'intersection montrent quatre solutions possibles d'indexation du tube  $(n,m)$ . Comme chaque DWNT est défini par une double paire d'indice unique, les solutions possibles d'indexation, bien visibles grâce au diagramme  $(d,\theta)$ - $(n,m)$ , vont être discriminées pour n'en garder qu'une seule.

### 3.1.4 Simulation de figure de diffraction

Cette partie s'appuie sur la comparaison de la transformée de Fourier expérimentale avec des transformées de Fourier simulées grâce au programme développé par S. Amelinckx et al. [159].

Nous confrontons la transformée de Fourier de l'image expérimentale avec les transformées de Fourier simulées des solutions possibles  $(n_i, m_i) @ (n_e, m_e)$  trouvées préalablement. En comparant la position des layerlines entre la transformée de Fourier expérimentale et les transformées de Fourier simulées, les indexations potentiellement fausses présentent des divergences avec la transformée de Fourier expérimentale, ce qui confirme leur exclusion.

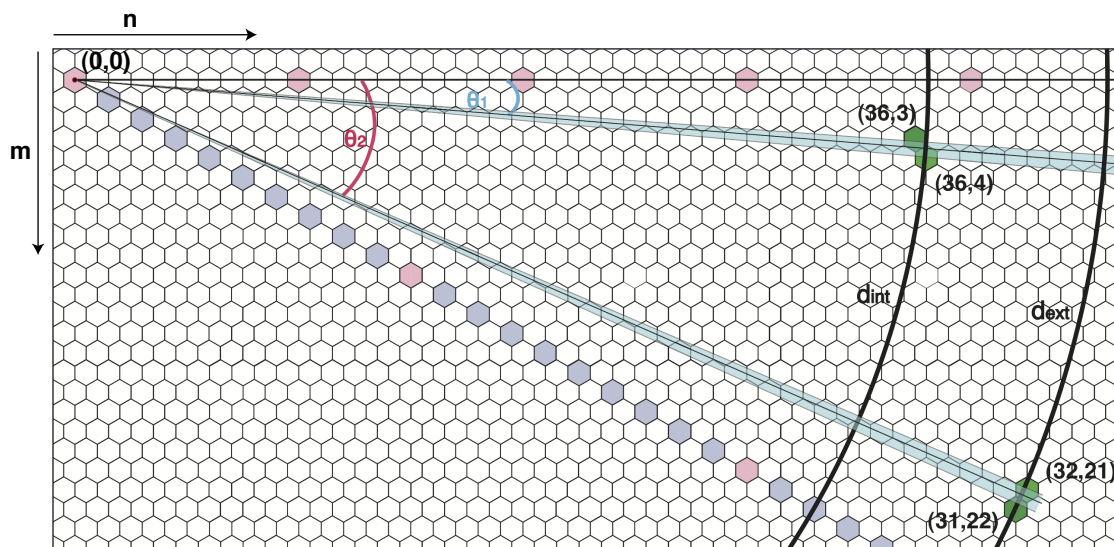
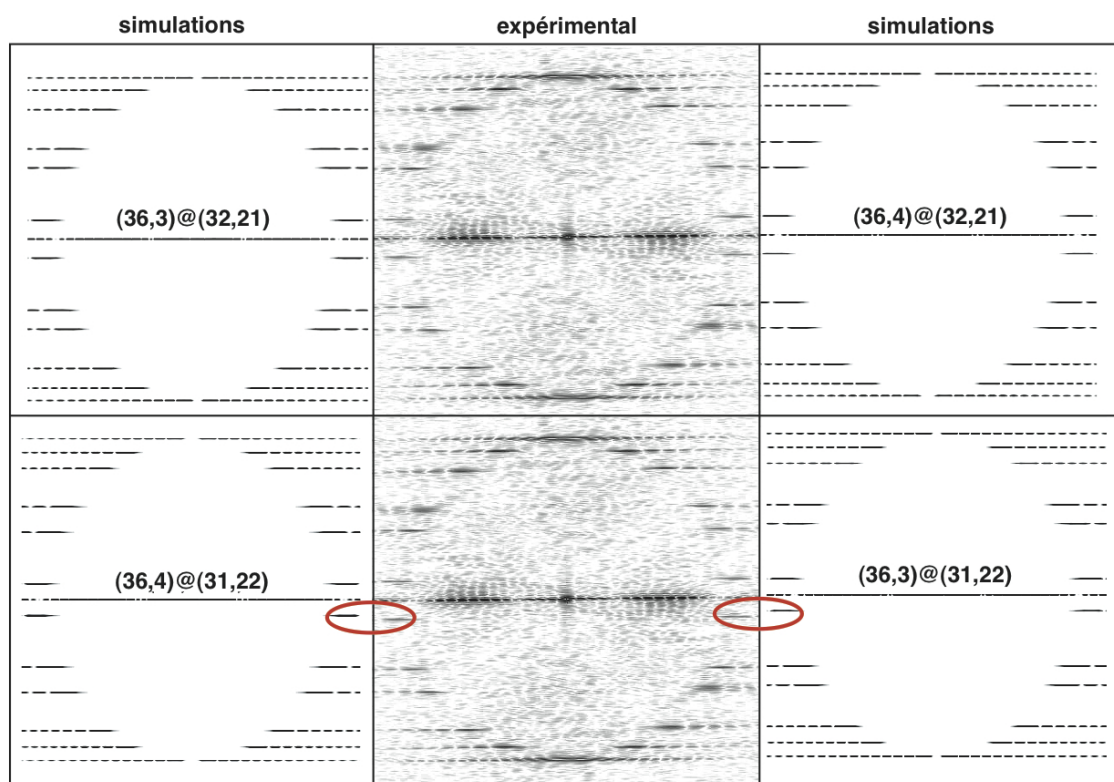
FIGURE 3.8 – Diagramme  $(d,\theta)$ – $(n,m)$  pour le DWNT de la figure 3.6.

FIGURE 3.9 – Comparaison entre la transformée de Fourier expérimentale de la figure 3.6 (centre) et les quatre transformées de Fourier simulées correspondant aux solutions trouvées grâce au diagramme  $(d,\theta)$ – $(n,m)$  de la figure 3.8. Les indexations possibles  $(36,4)@(31,22)$  et  $(36,3)@(31,22)$  peuvent être éliminées car les valeurs données par la littérature et les positions des layer lines par rapport à celle de la transformée de Fourier expérimentale sont trop divergentes.

Dans l'exemple donné à la figure 3.9, il existe quatre solutions possibles d'indexation du DWNT. On compare les positions des layerlines de la transformée de Fourier expérimentale et des transformées de Fourier simulées et on remarque alors que deux solutions présentent un léger décalage (zones rouges) avec la transformée de Fourier expérimentales, ce qui permet de confirmer leur exclusion. Il ne reste ainsi que deux solutions à discriminer : les simulations associées aux indices  $(36,3)@(32,21)$  et  $(36,4)@(32,21)$ . Pour ce faire, nous allons nous appuyer sur la comparaison des images haute résolution expérimentales et simulées.

### 3.1.5 Simulation d'image

La dernière étape pour déterminer entièrement un DWNT en lui indexant ses indices chiraux consiste à comparer les images haute résolution simulées correspondant aux solutions possibles d'indexation restantes avec l'image haute résolution expérimentale. Il est important de spécifier ici que les clichés de DWNTs observés en METHR ont, comme pour les SWNTs, été pris avec une défocalisation légèrement négative. Autrement dit, les zones de densité atomique comme les parois du tube sont imagées en noir. Pour simuler ces images, on détermine déjà les positions  $(x,y,z)$  du tube avec les indices chiraux choisis en ne donnant au préalable que les indices  $(n_i, m_i)$  et  $(n_e, m_e)$  ainsi que le nombre de maille du DWNT que l'on cherche à simuler. Ces positions géométriques sont ensuite modifiées pour pouvoir intégrer le tube dans une taille de boîte appropriée et ainsi être traitées par le programme JEMS. Pour cela, on utilise le code *Nanofabric* développé au laboratoire par Yann Le Bouar<sup>1</sup>, parfaitement adapté au cas des nanotubes de carbone. Le fichier contenant les positions géométriques du DWNT que l'on cherche à simuler est ensuite traité par le programme JEMS en utilisant le microscope haute résolution Jeol ARM 200F, dont les différentes caractéristiques techniques (voir section Microscopes utilisés dans le chapitre 2) sont rentrées dans le programme préalablement. En choisissant une défocalisation équivalente à celle de l'image haute résolution expérimentale, on peut alors comparer les images simulées obtenues avec l'image expérimentale. Il est important à ce stade de comprendre que la moindre modification dans les indices chiraux du DWNT simulé présente d'importantes divergences dans l'information atomique et donc les motifs apparents présents sur les images. En effet, le faisceau d'électrons du MET traverse au total deux parois quand on observe un SWNT et quatre parois quand on observe un DWNT. On comprend alors qu'un simple changement des diamètres ou des hélicités du tube interne et externe est équivalent à un effet Vernier qui va modifier totalement la nature des motifs à l'intérieur des parois dans l'image haute résolution simulée. La figure 3.10 montre cet effet important sur les deux DWNTs à discriminer  $(36,3)@(32,21)$  et  $(36,4)@(32,21)$ . Même si les deux tubes internes ne se différencient que d'un seul indice, l'association des tubes internes et externes pour former les DWNTs va révéler deux types de motifs de Moiré bien distincts. Il est donc possible de bien différencier les cas restants et connaître finalement les indices chiraux propres à l'image expérimentale par comparaison des motifs de Moiré.

La figure 3.11 présente un exemple de détermination des indices chiraux de l'image haute résolution expérimentale. Dans ce cas précis, il s'agit de trouver les motifs de Moiré dans les simulations de DWNT  $(36,3)@(32,21)$  et  $(36,4)@(32,21)$  qui correspondent avec ceux de l'image expérimentale (au centre). Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, une légère modification des indices chiraux des DWNTs simulés permet de discriminer facilement la bonne de la mauvaise indexation propre au DWNT observé expérimentalement. La différence d'hélicité égale à  $1,3^\circ$  entre un nanotube  $(36,3)$  et  $(36,4)$ , va entièrement modifier les figures de Moiré visibles dans les simulations d'images et impliquer un effet de Vernier. Ainsi, on remarque rapidement que les

1. <http://zig.onera.fr/lebouar>

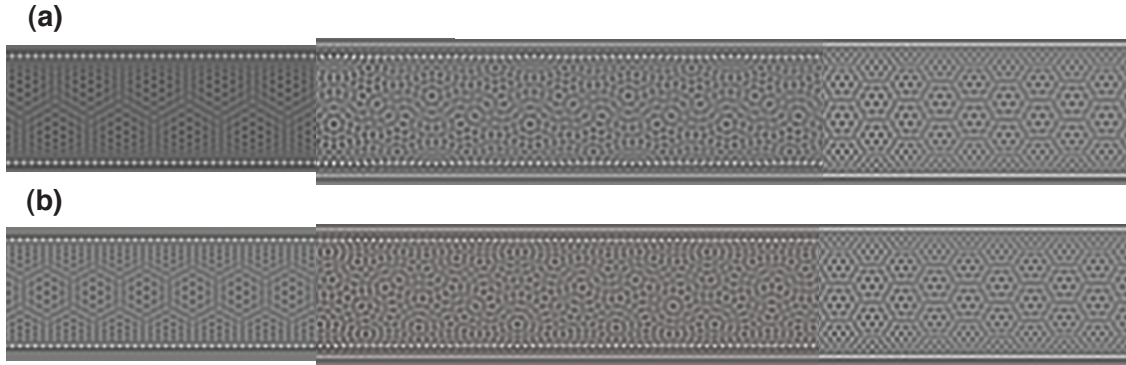


FIGURE 3.10 – (a) Images simulées haute résolution des nanotubes de carbone  $(36,3)$ ,  $(36,3)@(32,21)$  et  $(32,21)$  (de gauche à droite). (b) Images simulées haute résolution des nanotubes de carbone  $(36,4)$ ,  $(36,4)@(32,21)$  et  $(32,21)$  (de gauche à droite). Dans les deux cas, l'image simulée du DWNT (au centre) est la combinaison d'un SWNT correspondant au tube interne (gauche) avec un SWNT correspondant au tube externe (droite).

motifs entourés en blanc dans l'image haute résolution expérimentale ne se retrouvent pas dans l'image haute résolution simulée  $(36,3)@(32,21)$  alors qu'on les identifie clairement sur l'autre configuration. On conclut alors que l'image expérimentale correspond au DWNT  $(36,4)@(32,21)$ . Le DWNT observé est ainsi entièrement déterminé structurellement.

### 3.1.6 Séparation des informations structurales entre le tube interne et externe

Nous nous sommes donnés une preuve supplémentaire de la méthode que nous venons de donner en s'inspirant du travail réalisé par Warner et al. [163] sur l'analyse structurale de nanotubes mono paroi.

Dans cet article publié en 2011, Warner et al. expose une analyse de la transformée de Fourier numérique d'une image haute résolution d'un SWNT, permettant de séparer les informations structurales provenant de l'avant et de l'arrière du tube qu'il observe. Pour pouvoir observer au microscope électronique un SWNT, les électrons doivent traverser deux fois la paroi du tube. Comme l'agencement des atomes à l'avant et à l'arrière du tube présente une symétrie miroir, cela suffit à justifier le fait que les lignes de maxima d'intensité présentes sur la transformée de Fourier numérique soient symétriques par rapport à la direction de l'axe du tube. De plus le réseau en nids d'abeille caractéristique des nanotubes implique que les lignes de maxima d'intensité se situent aux sommets de deux hexagones. En masquant les lignes relatives à un hexagone et en appliquant une transformée de Fourier inverse à la transformée de Fourier modifiée, on n'image alors que la partie supérieure ou inférieure du tube. Un exemple de ce type d'analyse, provenant de la référence [163] est donné à la figure 3.12. En partant d'une image haute résolution d'un SWNT (figure 3.12 (a)), Warner et al. appliquent un masque (visibles en blancs sur la figure 3.12 (b) et (c)) sur chaque ligne de maxima d'intensité relative au premier hexagone en ne modifiant pas les autres lignes de maxima d'intensité relatives au second. Après avoir appliqué une transformée de Fourier inverse dans ces deux cas, ils obtiennent une image haute résolution de chaque paroi du SWNT qui a été traversée par le faisceau d'électron (figure 3.12 (d) et (e)).



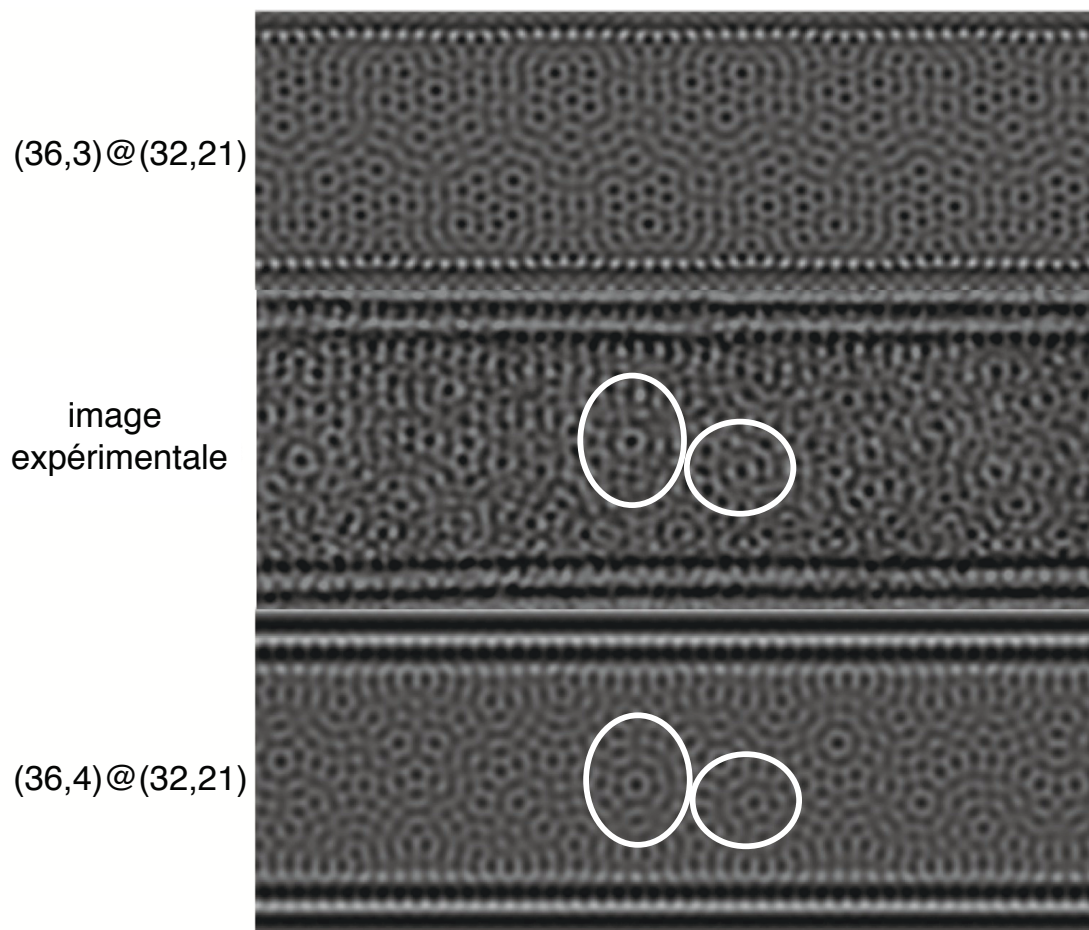


FIGURE 3.11 – Comparaison entre l'image haute résolution expérimentale du DWNT de la figure 3.6 (au centre) et les deux images haute résolution simulées correspondant aux solutions restantes trouvées grâce aux comparaisons des transformées de Fourier de l'étape précédente. L'indexation possible  $(36,3)@(32,21)$  peut être éliminée car les motifs de Moiré de l'image simulée ne sont pas équivalents à ceux de l'image expérimentale du DWNT. En revanche, le DWNT simulé  $(36,4)@(32,21)$  présente plusieurs motifs (entourés en blanc) équivalents à l'image expérimentale. On conclut alors que le DWNT observé expérimentalement est le tube  $(36,4)@(32,21)$ .

Nous avons cherché dans un premier temps à reproduire ce type d'analyse pour un nanotube mono paroi provenant de nos échantillons. L'exemple que nous présentons à la figure 3.13 traite le cas d'un SWNT de type armchair soit caractérisé par une hélicité égale à  $30^\circ$ . La figure 3.13 présente une image du SWNT armchair où l'on peut voir un réseau de lignes croisées, caractérisées par un angle de  $30^\circ$  par rapport au plan perpendiculaire à l'axe du tube. Sa transformée de Fourier numérique est définie par des lignes de maxima d'intensité situées sur deux hexagones confondus. En masquant une partie de ces lignes de maxima, on retrouve l'image de la paroi supérieure et celle de la paroi inférieure (figure 3.13).

Pour aller plus loin, nous avons appliqué ce type d'analyse au cas des DWNTs. À la différence des tubes mono paroi, le faisceau d'électron dans le microscope traverse le DWNT quatre fois. La transformée de Fourier numérique de l'image haute résolution présente alors des lignes de maxima d'intensité situées sur les sommets de quatre hexagones. Comme nous l'avons vu dans la méthode de détermination structurale exposée précédemment, chaque paire d'hexagones symétriques présente dans la transformée de Fourier est relative à l'information structurale du tube interne ou du tube externe.

La figure 3.14 présente le même type d'analyse qu'ont réalisé Warner et al. mais appliqué au DWNT d'indices chiraux  $(36,4)@(32,21)$  que nous avons déterminés précédemment. Les lignes de maxima d'intensité sont situés sur deux paires d'hexagones, marqués en rouge et bleu sur la transformée de Fourier numérique du DWNT. En appliquant une série de masques sur les layerlines relatives à l'hexagone bleu et correspondant au tube interne (voir la sous-section 3.1.3) puis en appliquant la transformée de Fourier inverse à cette transformée de Fourier modifiée, on obtient seulement l'image du tube externe autrement dit une image du SWNT  $(32,21)$  (figure 3.14 (b)). De la même façon, on obtient seulement l'image du tube interne  $(36,4)$  si les masques sont appliqués sur les layerlines relatives à l'hexagone rouge et correspondant au tube externe (figure 3.14 (c)). Pour bien vérifier la validité de ce type d'analyse appliqué aux DWNTs, les images trouvées après transformée de Fourier inverse sont confrontées aux images haute résolution simulées des SWNT  $(23,21)$  et  $(36,4)$ . Sur les deux images reconstruites par transformée de Fourier inverse, comme aucun masque n'a été appliqué sur la ligne équatoriale, on peut voir les deux franges externes du DWNT. Dans les deux cas, les images présentent des motifs de Moiré qui concordent parfaitement.

### 3.1.7 Discussion de la méthode

Cette méthode peut paraître longue et fastidieuse mais elle s'avère être très robuste pour avoir une bonne statistique sur la nature électronique des DWNTs et confirmer la statistique en diamètre et en hélicité de nos échantillons de DWNT. De plus, cette méthode de détermination structurale ne requiert que des images haute résolution obtenues grâce au METHR Jeol ARM 200F et l'utilisation du programme JEMS pour pouvoir simuler les transformées de Fourier et les images haute résolution possibles d'après le diagramme  $(d,\theta)-(n,m)$ .

Cependant la principale difficulté de cette méthode provient de la qualité des échantillons observés et la forme des nanotubes à analyser structuralement. En effet, un échantillon présentant d'importants dépôts carbonés à la surface des tubes ne pourra pas être correctement analysé, les dépôts empêchant alors d'avoir une bonne information structurale des DWNTs. L'image haute résolution et donc sa transformée de Fourier ne pourront pas être de bonnes qualités. De même, l'échantillon peut présenter des fagots de DWNTs et même s'il est possible de connaître le dia-

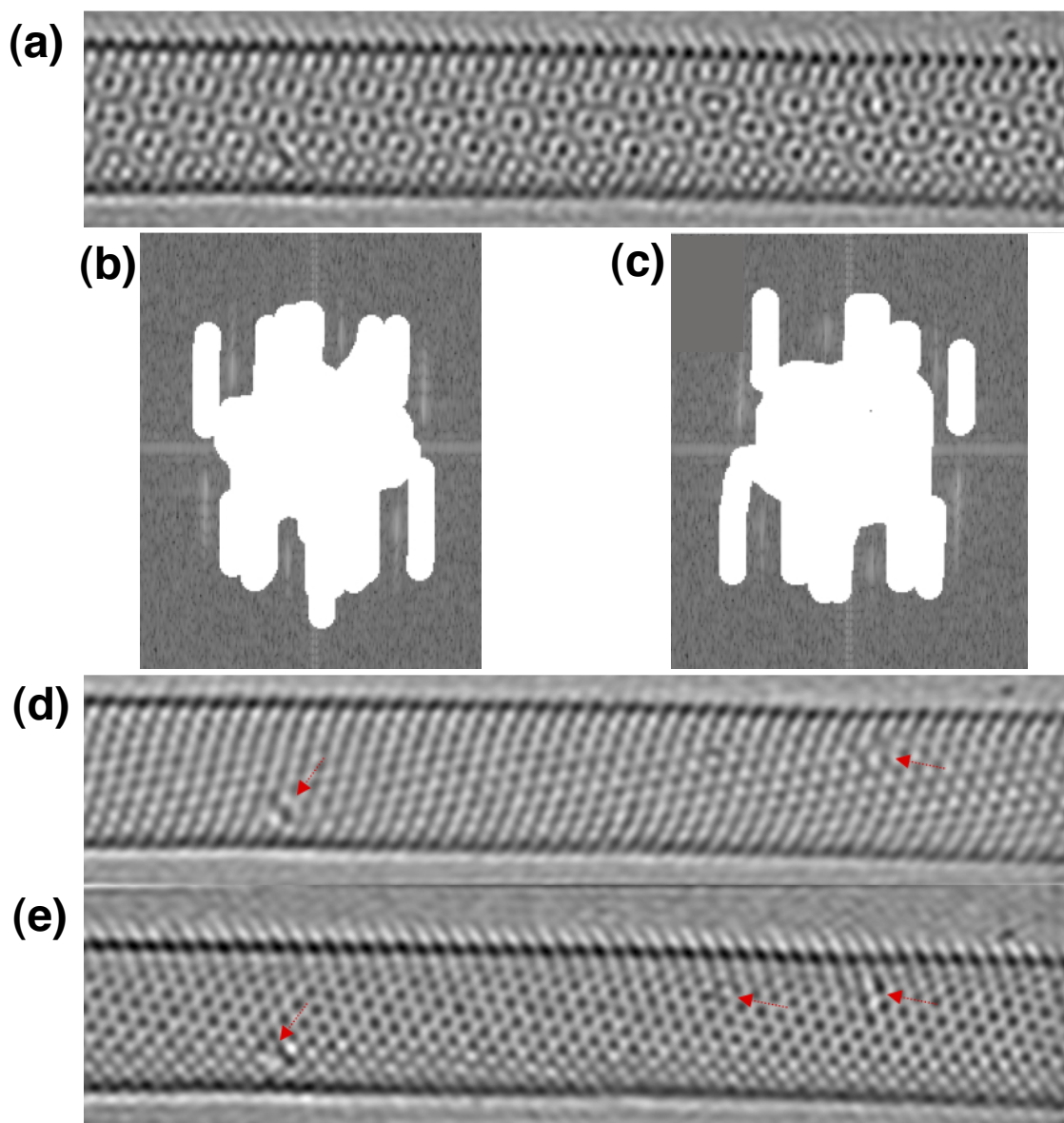


FIGURE 3.12 – (a) Image haute résolution d'un SWNT. (b) Transformée de Fourier numérique du SWNT et application de masques (marqués en blanc) sur les lignes de maxima relatives au premier hexagone. (c) Transformée de Fourier numérique du SWNT et application de masques (marqués en blanc) sur les lignes de maxima relatives au deuxième hexagone. (d) Application de la transformée de Fourier inverse relative à la transformée de Fourier de l'image (b). L'image reconstruite correspond à la première paroi du SWNT. (e) Application de la transformée de Fourier inverse relative à la transformée de Fourier de l'image (c). L'image reconstruite correspond à la deuxième paroi du SWNT. Toutes les figures proviennent de la référence [163].



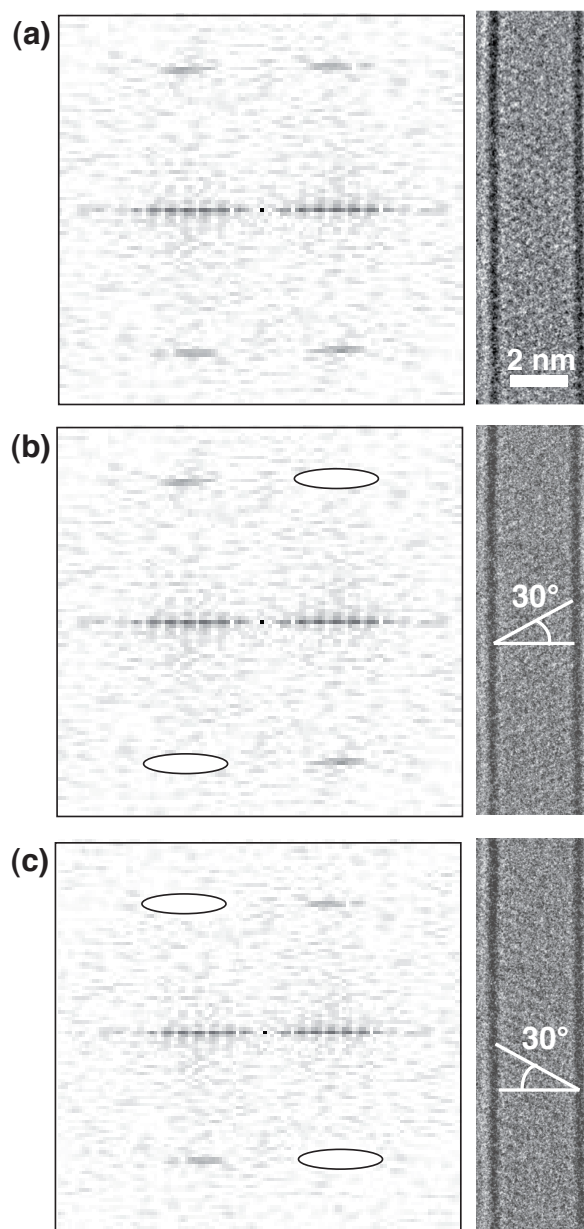


FIGURE 3.13 – (a) Transformée de Fourier d'un SWNT armchair et son image haute résolution obtenue avec le microscope Jeol ARM 200F. (b) Application de masques sur les layerlines relatives à la première paroi dans la transformée de Fourier et image reconstruite par transformée de Fourier inverse. (c) Application de masques sur les layerlines relatives à la deuxième paroi dans la transformée de Fourier et image reconstruite par transformée de Fourier inverse.

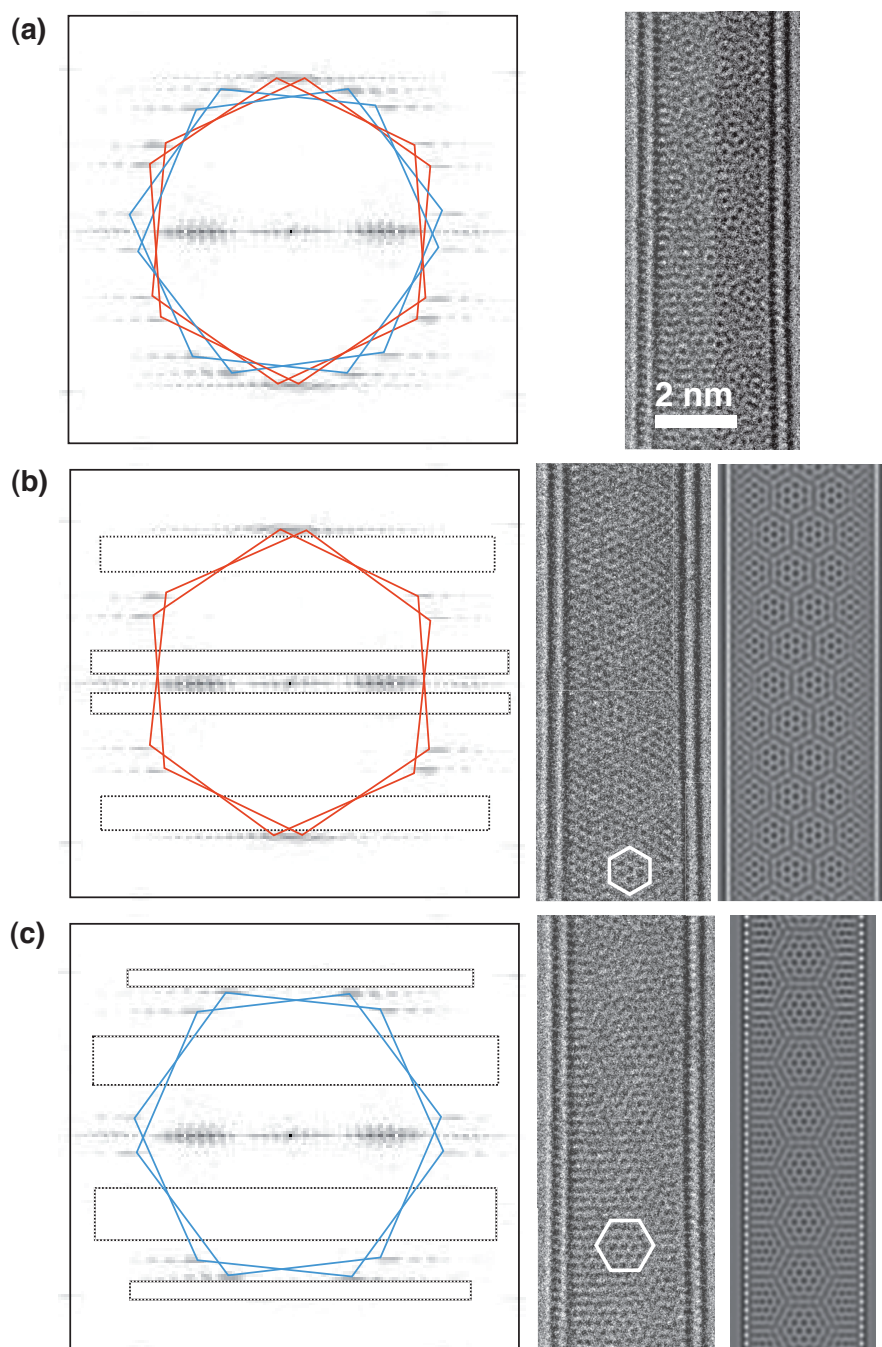


FIGURE 3.14 – (a) Transformée de Fourier de l'image haute résolution du DWNT  $(36,4)@(32,21)$  obtenu avec le microscope Jeol ARM 200F. (b) On applique une série de masques (rectangles pointillés) sur les layerlines relatives au tube interne (hexagones bleus) sans modifier les layerlines relatives au tube externe (hexagones rouges). L'image du tube externe est alors obtenue par transformée de Fourier inverse et comparée à l'image haute résolution simulée d'un SWNT  $(32,21)$ . (c) On applique une série de masques (rectangles pointillés) sur les layerlines relatives au tube externe (hexagones rouges) sans modifier les layerlines relatives au tube interne (hexagones bleus). L'image du tube interne est alors obtenue par transformée de Fourier inverse et comparée à l'image haute résolution simulée d'un SWNT  $(36,4)$ .

mètre des nanotubes (voir référence [189]), il est alors trop compliqué de connaître véritablement l'agencement des atomes du DWNT que l'on cherche à analyser car le faisceau d'électrons traverse un nombre important de parois de nanotube. Les hélicités et donc la double indexation du DWNT sont hors de portée. Par ailleurs, et c'est un des points le plus souvent rencontrés, les DWNTs à analyser structurellement doivent être les plus rectilignes possibles et perpendiculaires au faisceau incident car même si le diamètre interne et externe peuvent toujours être mesurés, la transformée de Fourier va être fortement modifiée en présence d'une courbure ou d'une inclinaison. En effet, si l'axe du tube varie en orientation, la transformée de Fourier du tube présentera toutes les positions des layer lines et de la ligne équatoriale perpendiculaires à l'axe du nanotube. Il est alors impossible de déterminer l'hélicité du tube en question car les distances entre la ligne équatoriale et les layer lines, nécessaires au calcul de l'hélicité, sont trop imprécises. Enfin, le cas du microscope Jeol ARM 200F, la défocalisation utilisée pour obtenir une image haute résolution est égale à - 3 nm ce qui est de l'ordre de grandeur du diamètre d'un nanotube. On comprend alors qu'un nanotube paraissant rectiligne mais présentant une légère courbure dans la direction perpendiculaire au plan image peut être imagé par plusieurs valeurs de focalisations du faisceau (voir figure 3.4 (c)). Ainsi ce type de courbure peut induire l'apparition de zones de densité atomiques noires et blanches pour le même tube suivant l'endroit du tube que l'on visualise. Un microscope de haute résolution, bien qu'il permette d'obtenir des images de grande qualité, présente le désavantage d'être vingt fois plus contraignant pour traiter le cas de tubes courbés perpendiculairement au plan image, qu'un microscope électronique tel que le microscope Zeiss Libra 200 MC dont la défocalisation est de l'ordre de - 60 nm.

En ayant conscience des limitations de cette méthode de détermination structurale et en l'appliquant de façon rigoureuse à des DWNTs sans dépôt carboné, isolés et sans courbure, on obtient alors leur indexation sans ambiguïté. Comme chaque double paire d'indices détermine entièrement la structure du tube interne et du tube externe d'un DWNT, il est possible de connaître leur diamètre, leur hélicité et leur nature électronique. En ne sélectionnant que certains de ces paramètres structuraux, on pourra voir qu'il existe des corrélations dévoilant des propriétés structurales importantes liées aux DWNTs, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

### 3.1.8 Exemples de détermination structurale de DWNTs

Nous présentons dans cette partie deux autres exemples de détermination structurale de DWNTs réalisées avec le microscope Jeol ARM 200F en défocalisation négative. Toutes les étapes que nous avons détaillées auparavant sont comprises dans les figures pour une meilleure clarté. Chaque exemple sera commenté et à chaque fois le DWNT se verra attribué d'une double indexation  $(n_i, m_i) @ (n_e, m_e)$  qui le caractérise entièrement.

La figure 3.15 présente la détermination d'un DWNT dont les hélicités sont proches de la configuration zigzag. En effet, en observant la figure 3.15 (a) on remarque la présence de lignes atomiques horizontales caractéristiques de ce type de configuration structurale. Le calcul des diamètres via l'analyse du profil d'intensité nous donne le diamètre interne  $d_1$  et externe  $d_2$  respectivement égal à  $2,64 \pm 0,05$  nm et  $3,35 \pm 0,05$  nm. En mesurant sur sa transformée de Fourier numérique les distances  $d_2$  et  $d_3$  entre les layerlines (figure 3.15 (b)), on trouve deux hélicités  $\theta_1$  et  $\theta_2$  égale à  $0^\circ$  et  $4,5^\circ$ . Comme l'information de la transformée de Fourier ne permet pas d'identifier les périodes propres au maxima d'intensité des layerlines, les hélicités ne peuvent pas encore être assignées au tube interne et externe du DWNT. On reporte les valeurs des diamètres et des hélicités dans un diagramme  $(d, \theta) - (n, m)$  (figure 3.15 (c)). On obtient deux solutions pos-

sibles d'indexation :  $(33,0)@(40,4)$  et  $(32,3)@(42,0)$ . Pour pouvoir les discriminer, on regarde d'abord si la transformée de Fourier expérimentale présente des différences avec les transformées de Fourier simulées des solutions possibles (figure 3.15 (d)). Comme il n'est pas possible d'en trouver à ce stade, on compare l'image expérimentale haute résolution avec les images simulées des solutions possibles (figure 3.15 (e)). Cette fois, le point de comparaison se fait sur la taille des motifs de Moiré. En effet, l'image simulée correspondant au DWNT  $(32,3)@(42,0)$  (au-dessus de l'image expérimentale) présente une taille de ses motifs de Moiré similaire à celle de l'image expérimentale alors que l'image simulée correspondant au DWNT  $(33,0)@(40,4)$  (en-dessous de l'image expérimentale) possède des motifs de Moiré plus petits. On conclut alors que l'image expérimentale correspond au DWNT  $(32,3)@(42,0)$ .

La figure 3.16 présente un exemple de détermination structural d'un DWNT dont l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe est relativement faible. La figure 3.16 (a) montre l'image haute résolution du DWNT sur laquelle il est possible de mesurer le diamètre interne et externe via l'analyse du profil d'intensité. On obtient des valeurs pour le diamètre interne  $d_1$  et externe  $d_2$  respectivement égales à  $2,45 \pm 0,05$  nm et  $3,14 \pm 0,05$  nm. En mesurant sur sa transformée de Fourier numérique les distances  $d_2$  et  $d_3$  entre les layerlines (figure 3.16 (b)), on trouve deux hélicités  $\theta_1$  et  $\theta_2$  égale à  $8,1^\circ$  et  $10,1^\circ$ . Comme dans l'exemple précédent, l'information de la transformée de Fourier ne permet pas d'identifier les périodes propres au maxima d'intensité des layerlines, les hélicités ne peuvent pas encore être assignées au tube interne et externe du DWNT. On reporte les valeurs des diamètres et des hélicités dans le diagramme  $(d, \theta)-(n, m)$  (figure 3.16 (c)) et on obtient deux solutions possibles d'indexation :  $(28,5)@(35,8)$  et  $(27,6)@(36,6)$ . Pour pouvoir les discriminer, on regarde d'abord si la transformée de Fourier expérimentale présente des différences avec les transformées de Fourier simulées des solutions possibles (figure 3.16 (d)). Comme il n'est pas possible d'en trouver à ce stade, on compare l'image expérimentale haute résolution avec les images simulées des solutions possibles (figure 3.16 (e)). On remarque alors plusieurs similitudes dans l'agencement atomique et les contrastes entre l'image expérimentale (au centre) et l'image simulée correspondant au DWNT  $(28,5)@(35,8)$ . On repère deux zones de contraste bien visibles (entourées par des cercles rouges) et séparées par un contraste plus faible (entre les lignes pointillées blanches). De plus on remarque, toujours entre ces deux images, un type de motif identique (représenté par un cercle jaune). Ces observations permettent d'éliminer la possible indexation  $(27,6)@(36,6)$  et de conclure que l'image expérimentale correspond au DWNT  $(28,5)@(35,8)$ .

## 3.2 Etude statistique par MET des DWNTs

### 3.2.1 Statistique en nombre de parois

Les échantillons que nous étudions présentent plusieurs types de nanotubes de carbone. Le premier travail de ma thèse a consisté à répertorier à partir de l'échantillon brut, le nombre de nanotubes de carbone par nombre de parois. Pour cela, nous avons utilisé aussi bien le microscope haute résolution Jeol ARM 200F que le microscope conventionnel Philips CM20 qui, grâce à sa résolution de 0,27 nm, rend visible la distance inter paroi proche de la distance inter plan du graphite (autour de 0,34 nm). Pour une population d'environ 400 nanotubes de carbone, une statistique sur le nombre de parois, présentée à la figure 3.17, montre que l'échantillon est constitué de 66% de DWNTs, de 19% de SWNTs, de 13% de TWNTs (nanotubes de carbone triple parois) et de 2% de QWNTs (nanotubes de carbone quadruple parois). La proportion est plus faible que celle estimée par E. Flahaut et al. [139] (autour de 77%) mais force est de

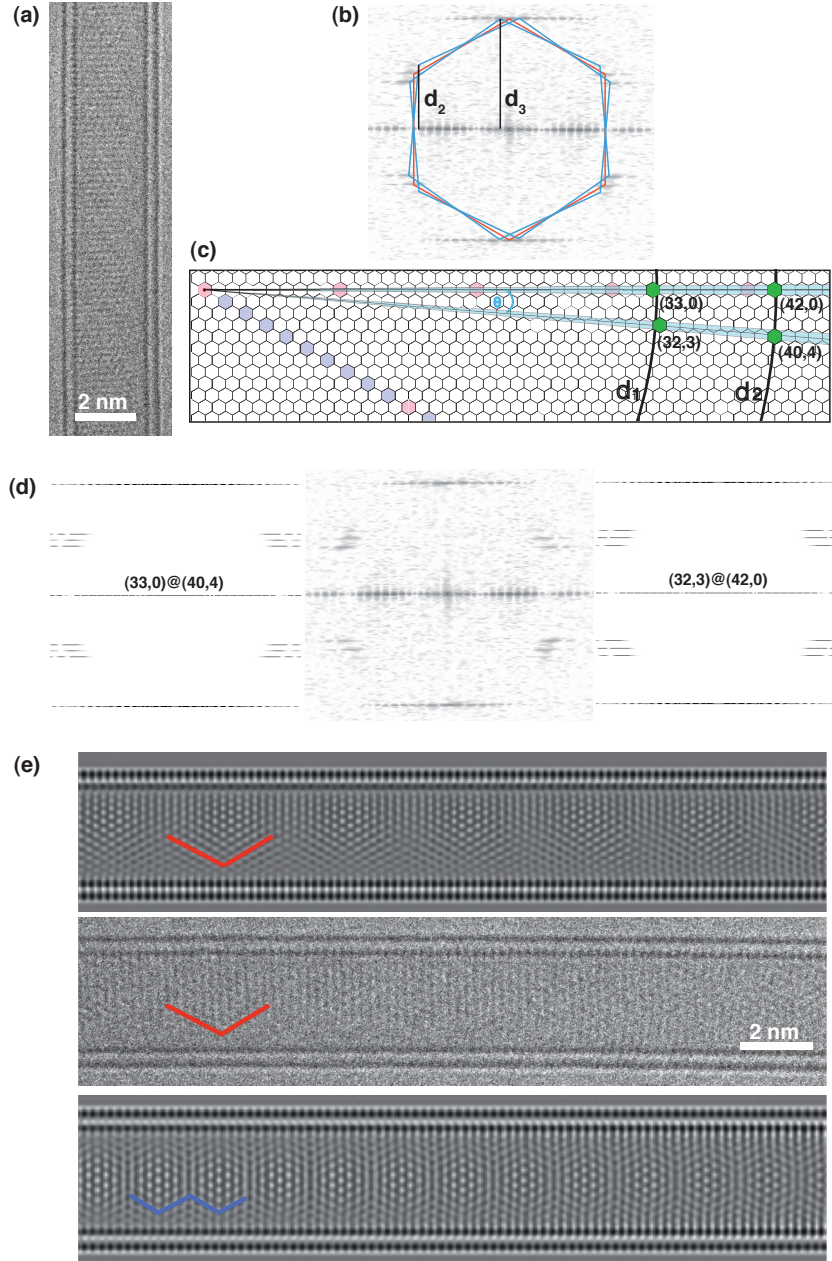


FIGURE 3.15 – (a) Image expérimentale haute résolution d'un DWNT obtenue par le microscope Jeol ARM 200F avec une défocalisation négative. (b) Transformée de Fourier numérique du DWNT. (c) Diagramme  $(d, \theta)$ - $(n, m)$  montrant deux double paires d'indexation  $(33,0)@(40,4)$  et  $(32,3)@(42,0)$ . (d) Comparaison entre la transformée de Fourier numérique expérimentale (centre) et les deux transformées de Fourier simulées des solutions possibles. (e) Comparaison entre l'image expérimentale haute résolution du DWNT et les deux images haute résolution simulées.



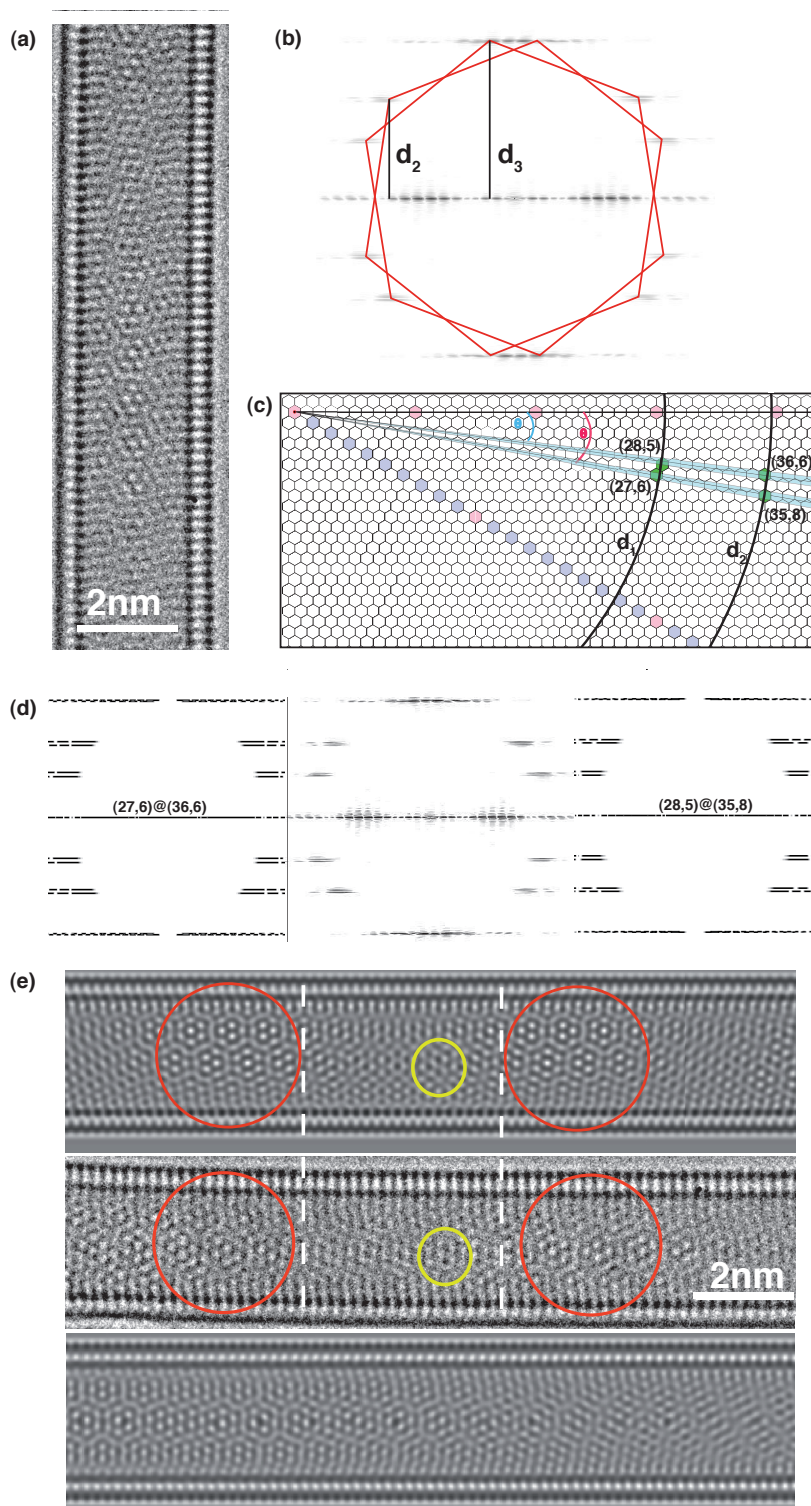


FIGURE 3.16 – (a) Image expérimentale haute résolution d'un DWNT obtenue par le microscope Jeol ARM 200F avec une défocalisation négative. (b) Transformée de Fourier numérique du DWNT. On ne représente qu'une seule paire d'hexagones pour pouvoir faire apparaître les layerlines. (c) Diagramme  $(d, \theta)$ - $(n, m)$  montrant deux double paires d'indexation  $(28, 5) @ (35, 8)$  et  $(27, 6) @ (36, 6)$ . (d) Comparaison entre la transformée de Fourier numérique expérimentale (centre) et les deux transformées de Fourier simulées des solutions possibles. (e) Comparaison entre l'image expérimentale haute résolution du DWNT et les deux images haute résolution simulées (lignes pointillées blanches et cercles rouges et jaunes).

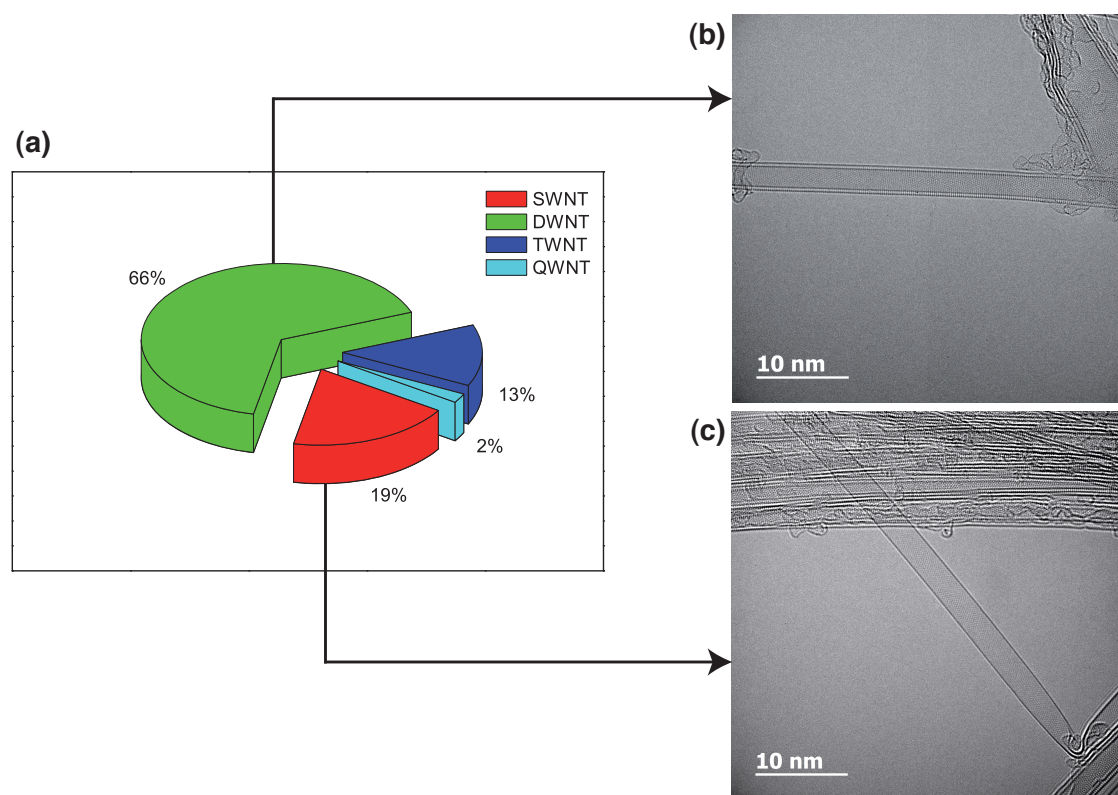


FIGURE 3.17 – (a) Statistique en nombre de parois de l'échantillon brut, réalisée sur 400 nanotubes de carbone. Exemple d'images haute résolution d'un (b) DWNT et d'un (c) SWNT, obtenues par le METHR Jeol ARM 200F.

constater que l'échantillon est composé en grande majorité de DWNTs.

### 3.2.2 Statistique en diamètre

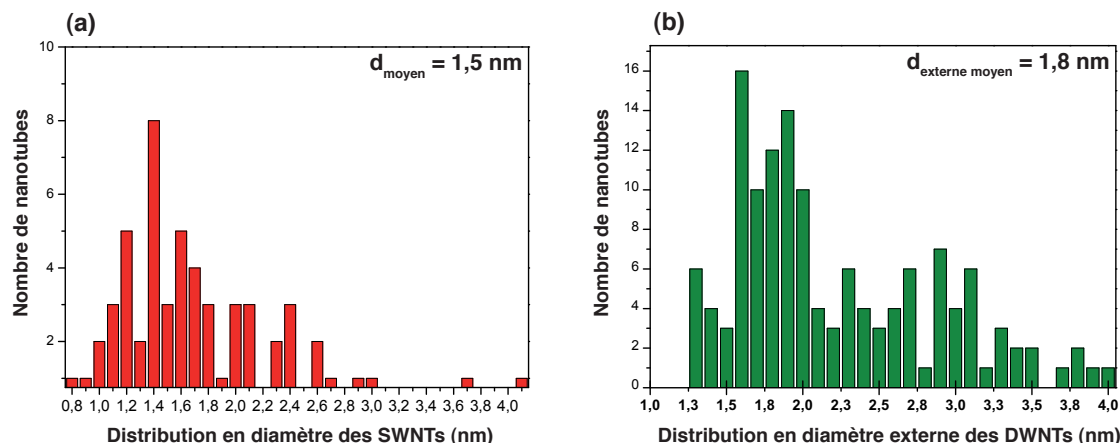


FIGURE 3.18 – Statistique en diamètre (a) des SWNTs et (b) des DWNTs.

Après avoir analysé l'échantillon brut en nombre de parois, nous avons réalisé une statistique en diamètre des nanotubes mono et double parois sur environ 200 nanotubes. Pour ce faire, seul le microscope conventionnel Philips CM20 est nécessaire car, comme nous l'avons vu dans la section précédente, ce dernier permet de connaître le diamètre d'un tube à 0,5 Å près. La figure 3.18 (a) et (b) présentent respectivement la statistique en diamètre des SWNTs et des DWNTs de notre échantillon brut. Le diamètre moyen des SWNTs est de 1,5 nm alors que le diamètre externe moyen des DWNTs est de 1,8 nm environ.

### 3.2.3 Statistique en hélicité

Pour connaître l'hélicité d'un tube, il est nécessaire d'avoir la transformée de Fourier de son image haute résolution en utilisant le METHR Jeol ARM 200F. Grâce à la méthode de détermination structurale des DWNTs que nous avons exposée précédemment, un total d'environ 70 DWNTs ont pu ainsi être analysés. Les résultats qui vont suivre sont directement issus de cette analyse.

La figure 3.19 présente deux histogrammes concernant les hélicités internes  $\theta_{\text{int}}$  et externes  $\theta_{\text{ext}}$  des DWNTs que nous avons pu indexer. En observant les hélicités des tubes internes et externes, on peut remarquer plusieurs différences. Tout d'abord, les tubes externes possèdent des hélicités en majorité supérieures à 15° avec un maximum autour de 20°, contrairement aux tubes internes dont les hélicités sont principalement inférieures à 15° avec un maximum autour de 7°. De plus, les tubes internes présentent un nombre important d'hélicités comprises entre 0° et 1° et aucun cas d'hélicité au-delà de 25° alors que les tubes externes ne possèdent aucune hélicité entre 0° et 1° et plus de dix tubes externes sont caractérisés par une hélicité supérieure à 25°. Ces analyses d'hélicité mettent en avant la différence d'agencement atomique entre le tube interne et externe d'un DWNT et montrent, à travers la quasi-symétrie des histogrammes, qu'il existe un lien fort entre la structure du tube interne et externe pour former les DWNTs que nous



observons expérimentalement.

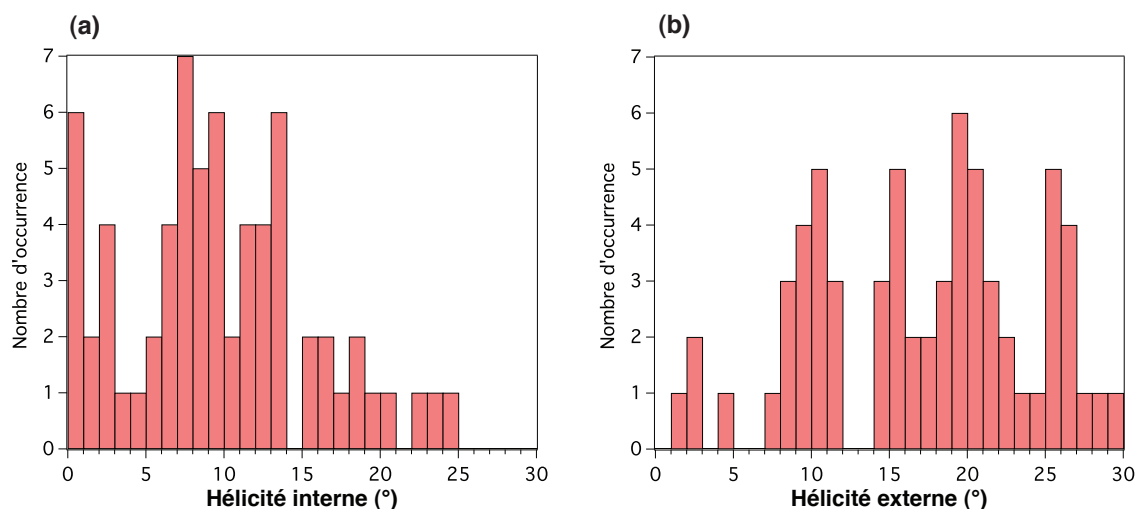


FIGURE 3.19 – Distribution des hélicités pour (a) les tubes internes et (b) les tubes externes des DWNTs analysés par la méthode de détermination structurale.

Un paramètre important découlant directement des hélicités internes et externes est la différence d'hélicité  $\Delta\theta$  entre le tube interne et externe de chaque DWNT analysé. Ce paramètre, absent dans la littérature, s'est avéré être le plus judicieux pour obtenir des conclusions originales sur le comportement structural de nos nanotubes de carbone double parois. L'histogramme présenté à la figure 3.20 révèle des résultats particulièrement intéressants. Pour des raisons de symétrie, cette différence d'hélicité sera toujours exprimée en valeur absolue et donc comprise entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ .

En effet, quelque soit le DWNT considéré, la différence d'hélicité entre le tube interne et externe n'est jamais comprise entre  $0^\circ$  et  $1^\circ$ , autrement dit il n'existe aucun cas de DWNT observé présentant une même hélicité interne et externe. Ainsi, par exemple, un tube interne de type zigzag (ou armchair) ne pourra pas former un DWNT avec un tube externe de type zigzag (ou armchair). Par ailleurs, il n'existe aucun cas de DWNT caractérisé par une différence d'hélicité supérieure à  $25^\circ$ , ce qui permet de conclure qu'un tube interne de type zigzag (ou armchair) ne pourra pas former de DWNT avec un tube externe de type armchair (ou zigzag). Il est intéressant de remarquer la présence d'un nombre important de DWNTs présentant une différence d'hélicité en dessous de  $15^\circ$  avec un maximum autour de  $5^\circ$ , ce qui signifie qu'un DWNT est formé de deux tubes concentriques dont les hélicités sont relativement proches sans toutefois être égales.

Une façon de présenter les différentes situations d'hélicité consiste à simuler des DWNTs avec différents écarts d'hélicité compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ , en ne visualisant qu'une partie du DWNT comprenant la partie supérieure du tube interne et externe. Plusieurs remarques de type géométrique peuvent alors être faites.

Tout d'abord, on distingue le cas où les hélicités du tube interne et externe sont égales soit une différence d'hélicité nulle. Dans ce cas précis, l'empilement visible de la partie supérieure du

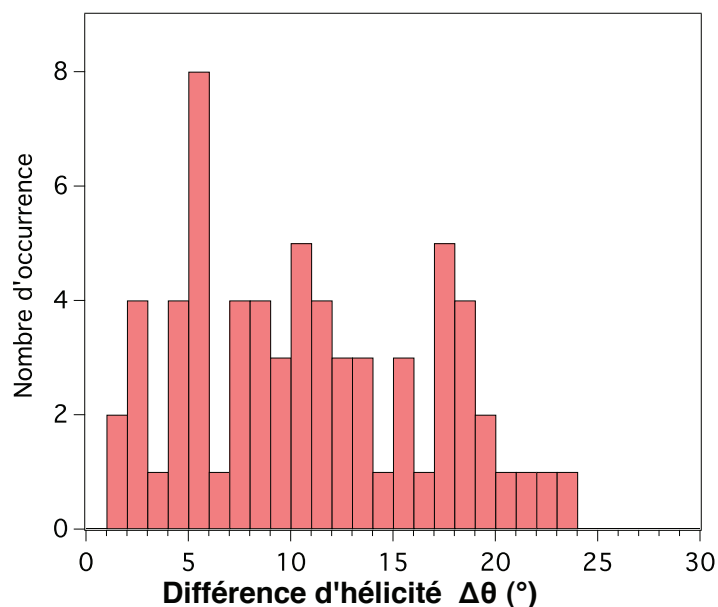


FIGURE 3.20 – Distribution des écarts d'hélicités entre le tube interne et externe pour les DWNTs analysés par la méthode de détermination structurale.

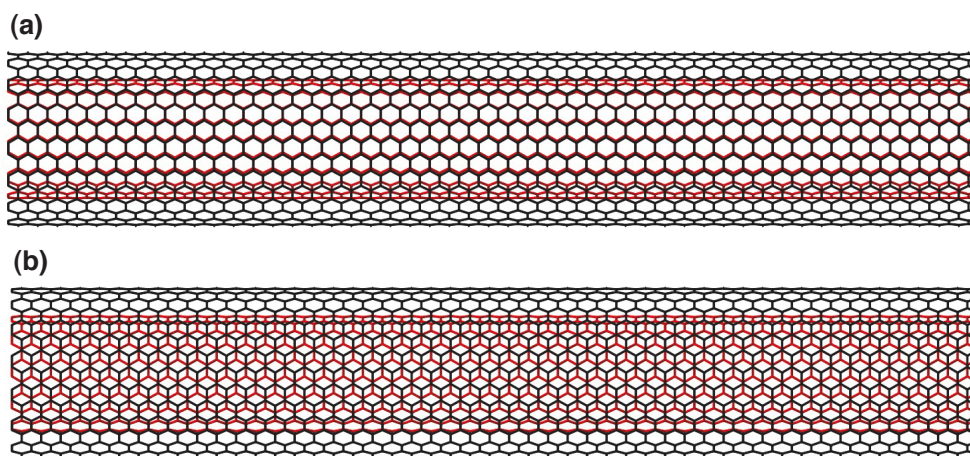


FIGURE 3.21 – Simulations d'un DWNT (11,11)@(16,16), caractérisé par une différence d'hélicité nulle. Le DWNT est présenté suivant deux angles de vue, présentant un empilement (a) de type AA et (b) de type AA' le long de son axe.

DWNT reste identique le long de l'axe du tube. Dès que l'on tourne le DWNT suivant son axe principal, le type d'empilement est modifié mais reste identique le long de l'axe du tube. Ainsi, comme le montre la figure 3.21, un DWNT simulé  $(11,11)@(16,16)$  présente un seul type d'empilement le long de son axe, qui peut être par exemple de type AA (figure 3.21 (a)) ou de type AA' (figure 3.21 (b)). Sous un angle de visualisation donné, la distribution des distances C-C premiers voisins interplan est totalement homogène suivant l'axe du DWNT et inhomogène sinon. Il est alors facile de penser que d'un point de vue géométrique, cette absence d'homogénéité pourrait rendre instable énergétiquement un DWNT caractérisé par une différence d'hélicité nulle entre le tube interne et externe. Cela expliquerait donc l'absence de ce type de DWNT, au regard de la statistique présentée à la figure 3.20.

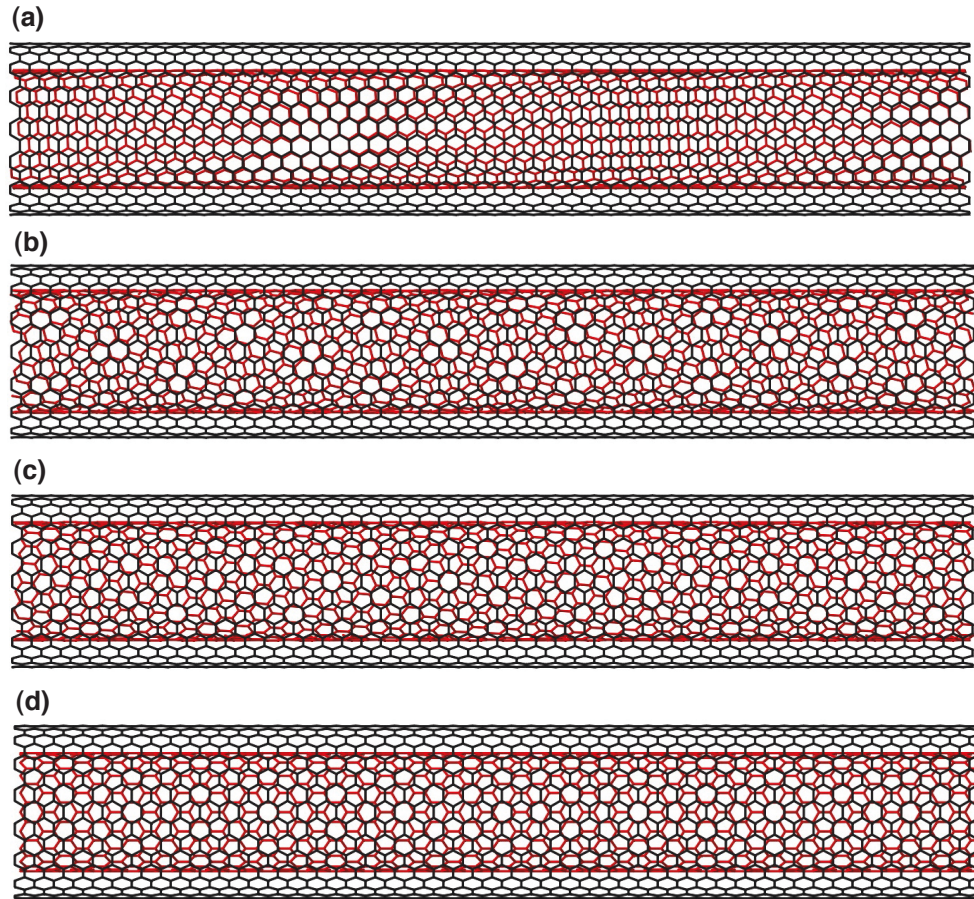


FIGURE 3.22 – *Simulations des DWNTs (a)  $(12,10)@(16,16)$  caractérisé par une différence d'hélicité de  $3^\circ$ , (b)  $(16,6)@(16,16)$  caractérisé par une différence d'hélicité de  $15^\circ$ , (c)  $(18,2)@(16,16)$  caractérisé par une différence d'hélicité de  $25^\circ$  et (d)  $(19,0)@(16,16)$  caractérisé par une différence d'hélicité de  $30^\circ$ .*

La figure 3.22 montre des DWNTs simulés composés d'un même tube externe  $(16,16)$  mais avec des tubes internes dont les hélicités changent. On remarque que pour une différence d'hélicité faible mais non nulle, égale à  $3^\circ$ , le DWNT présente des motifs de Moiré de grande taille. Les empilements de type AA et AA' s'alternent le long de l'axe du DWNT (voir figure 3.22 (a)),

contrairement au cas d'un écart d'hélicité nul. On remarque que les motifs de Moiré diminuent en taille quand on augmente l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe. Les zones d'empilement AA sont limitées à un seul hexagone quand cet écart atteint  $15^\circ$  (voir figure 3.22 (b)). Au-delà de cette valeur, une augmentation de la différence d'hélicité entraîne la formation d'arrangements atomiques complexes de motifs en rosace (voir figure 3.22 (c) et (d)). Rappelons que l'histogramme présenté à la figure 3.20 révèle que les DWNTs étudiés préfèrent une configuration structurale où l'écart d'hélicité est faible entre le tube interne et externe. Comme nous venons de le voir, ces DWNTs sont caractérisés par des motifs de Moiré de relativement grande taille et une alternance non brutale d'empilements AA et AA'.

Dans le chapitre suivant, une étude énergétique reposant sur des calculs numériques nous permettra de comprendre l'origine de ces configurations privilégiées.

### 3.3 Discussion

#### 3.3.1 Analyse des paramètres structuraux

On cherche dans cette partie à mettre en avant l'existence ou non d'un couplage inter paroi à travers les informations fournies par les différentes statistiques décrites précédemment.

Nous avons considéré plusieurs paramètres tels que les diamètres et les hélicités des tubes internes et externes, les distances intertube ou encore l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe et dressé des cartes structurales croisant ces paramètres, que l'on peut voir à la figure 3.23.

On remarque que l'ensemble des DWNTs observés possèdent une distance interparoi  $\Delta r$  autour de 0,35 nm (voir figures 3.23 (a), (b), (c) et (d)). Ce paramètre ne permet pas d'observer des tendances sur les configurations de tubes quelque soit l'autre paramètre considéré. Cependant les paramètres d'hélicité externe  $\theta_{ext}$  et d'écart d'hélicité  $\Delta\theta$  présentent dans les figures 3.23 (c), (e), (f) et (g) plusieurs caractéristiques intéressantes. En effet, dans les figures 3.23 (c) et (e) on remarque que l'écart d'hélicité dans les DWNTs est toujours compris entre  $0^\circ$  et  $25^\circ$ . Au-delà d'un écart d'hélicité de  $25^\circ$ , aucun tube n'a pu être observé. Par ailleurs, les tubes présentant une hélicité externe supérieure à  $15^\circ$  sont majoritaires (voir figure 3.23 (f) et (g) : les configurations proche armchair pour le tube externe dans les DWNTs sont donc privilégiées.

La carte la plus révélatrice de domaines de configurations privilégiées est donc celle représentant les hélicités du tube externe et la différence d'hélicité  $\Delta\theta$  entre les tubes internes et externes d'un DWNT donné. Cette carte présentée sur la figure 3.24 fait apparaître deux effets structuraux.

Tout d'abord, la carte structurale révèle des espaces de configurations interdites. Les zones grisées dans la figure 3.24 sont des intervalles en différence d'hélicité où l'on n'observe aucun DWNT. D'après ces zones, les deux nanotubes de carbone constitutifs d'un DWNT ne peuvent pas cohabiter si l'écart entre leur hélicité est nul ou supérieur à  $25^\circ$ . Ce résultat est cohérent avec l'histogramme en différence d'hélicité présenté à la figure 3.20. Il montre que l'agencement des tubes internes et externes n'est pas aléatoire mais qu'il existe une dépendance et donc un couplage entre les configurations des deux feuillets. Ce caractère non aléatoire persiste en dehors de ces zones interdites. En effet, le deuxième enseignement de la carte structurale est que les configurations observées ne sont pas réparties de façon homogène dans l'espace des configurations. Ainsi, les trois quarts des tubes présentent une différence d'hélicité inférieure à  $15^\circ$  et la moitié des configurations sont telles que l'hélicité du tube externe est proche de  $30^\circ$ . Ces caractéristiques définissent le rectangle rouge sur la figure 3.24 à l'intérieur duquel la densité de configuration est donc deux fois plus importante que dans le reste de la carte structurale. Cette

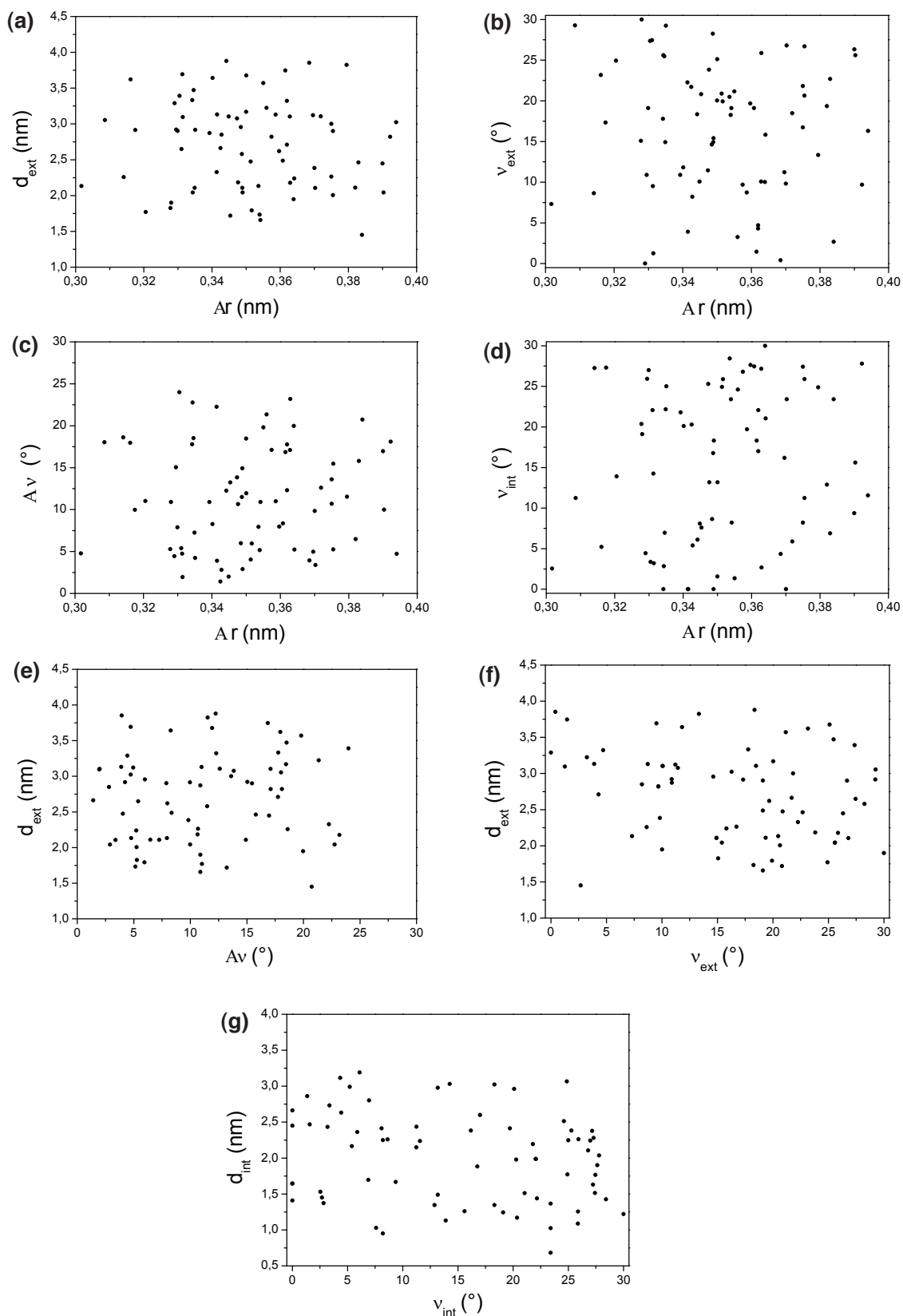


FIGURE 3.23 – Cartes structurales présentant (a) le diamètre externe  $d_{ext}$ , (b) l'hélicité du tube externe  $\theta_{ext}$ , (c) l'écart d'hélicité  $\Delta\theta$  et (d) l'hélicité du tube interne  $\theta_{int}$  en fonction de la distance interparoi  $\Delta r$  ainsi que (e) le diamètre externe  $d_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité  $\Delta\theta$ , (f) le diamètre externe  $d_{ext}$  en fonction de l'hélicité du tube externe  $\theta_{ext}$  et (g) le diamètre interne  $d_{int}$  en fonction de l'hélicité du tube interne  $\theta_{int}$ .



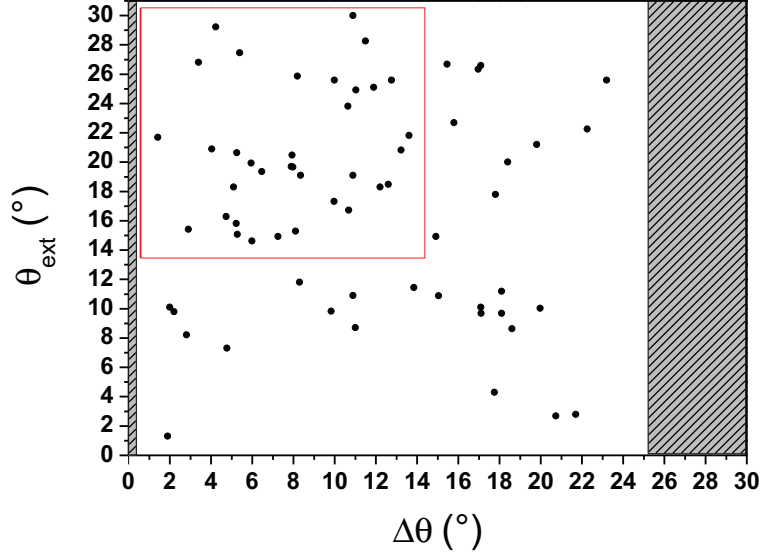


FIGURE 3.24 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$ . Le rectangle rouge regroupe les configurations structurales privilégiées des DWNTs étudiés et les intervalles grisés et hachurés en écart d'hélicité correspondent aux configurations structurales non observées.

hétérogénéité est suffisamment forte pour pouvoir parler de configurations privilégiées. Celles-ci ajoutées à l'existence de zones de configurations interdites sont deux indicateurs tangibles de l'existence d'un couplage entre les tubes internes et externes.

Comme décrit dans le premier chapitre, un nanotube de carbone peut être soit métallique si la différence de ses indices chiraux est nulle modulo 3 soit semi-conducteur si cette différence est non-nulle modulo 3. De cette manière, un tiers des nanotubes de carbone sera métallique et les deux tiers restants seront semi-conducteurs. Grâce à notre méthode de détermination structurale, les DWNTs que nous avons étudiés sont entièrement définis et sont tous caractérisés par une double indexation. On suppose dans un premier temps qu'un DWNT est de nature métallique si au moins un de ses tubes constitutifs (interne ou externe) est de nature métallique, et semi-conducteur s'il est exclusivement constitué de deux nanotubes semi-conducteurs. Ainsi dans une distribution totalement aléatoire de DWNTs, il y aurait  $4/9$  ( $(\frac{2}{3})^2$ ) de DWNTs semi-conducteurs et donc  $5/9$  de DWNTs métalliques. Dans la figure 3.25 nous avons remis les données présentes dans la figure 3.24 en ajoutant la nature du DWNT.

On remarque que les DWNTs de nature semi-conducteur S@S représentent environ  $4/9$  de l'ensemble des DWNTs étudiés et que cette proportion est toujours respectée pour les configurations structurales privilégiées, correspondant aux DWNTs dans le rectangle rouge. Ce résultat permet d'obtenir une conclusion importante sur la structure des DWNTs : la nature électronique d'un DWNT n'est pas un facteur prépondérant de sa structure. En d'autres termes, les configurations privilégiées de DWNTs ne dépendent pas de la nature électronique du matériau mais sont seulement reliées aux hélicités des tubes internes et externes et à la différence de ces hélicités.

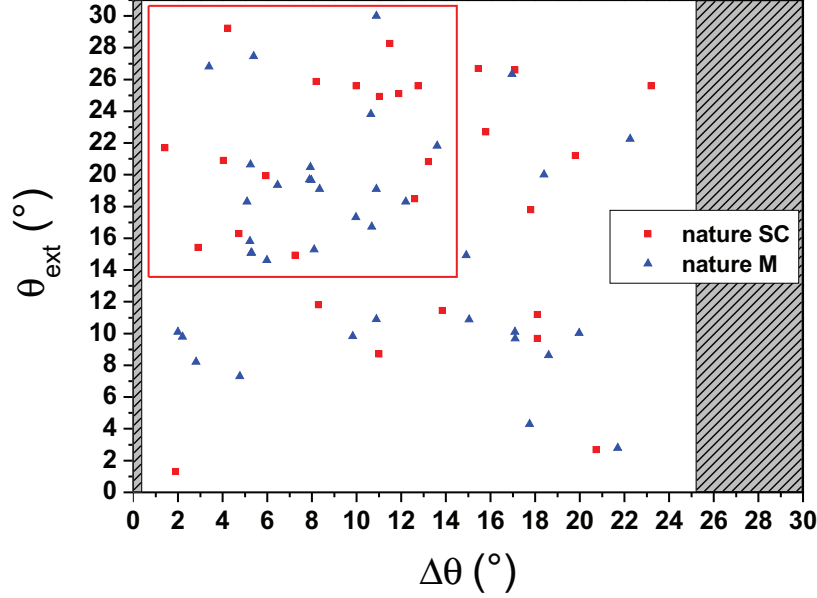


FIGURE 3.25 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$ . Les points carré rouge correspondent aux DWNTs semi-conducteurs et les points triangulaires bleus représentent les DWNTs métalliques.

Un article récent, publié par Koshino et al. [190], étudie par une approche liaisons fortes le couplage interparoi dans les DWNTs. Selon eux, un DWNT de type S@S peut être de nature métallique si la différence des vecteurs chiraux du tube externe et interne  $C_h - C'_h$  est quasi parallèle à la direction des nanotubes zigzag dans le diagramme  $(d, \theta)$ – $(n, m)$  et que ces deux vecteurs sont parallèles entre eux. De même, pour les mêmes conditions, un DWNT M@M, M@S ou S@M serait de nature semi-conducteur. Dans ces cas précis, les DWNTs concernés sont caractérisés par un fort couplage interparoi entraînant une inversion de leur nature électronique. Nous avons appliqué cette théorie relative au couplage interparoi sur les DWNTs que nous avons indexés (figure ??) et presque aucun changement de leur nature électronique n'a été remarqué. Sur 66 DWNTs analysés, quatre DWNTs considérés comme métalliques deviennent alors semi-conducteurs et cinq DWNTs semi-conducteurs deviennent métalliques. Les natures électroniques des DWNTs appartenant à la zone des configurations structurales privilégiées ne sont que légèrement modifiées : la proportion aléatoire de DWNTs semi-conducteurs passe de 44% à 35,3% et la proportion de DWNTs métalliques passe de 56% à 64,7%.

Un autre paramètre à prendre en considération est le diamètre interne ou externe des DWNTs. On ne parlera ici que du diamètre extérieur des DWNTs en sachant que les diamètres internes correspondent approximativement aux diamètres externes diminués de 0,7 nm. La figure 3.26 présente la même statistique que la figure 3.25 mais répartie suivant la valeur du diamètre externe  $d_{ext}$  des DWNTs étudiés. Les figures 3.26 (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux DWNTs dont le diamètre externe est inférieur à 2 nm, compris entre 2 nm et 3 nm et supérieur à 3 nm. On remarque que le diamètre d'un DWNT joue un rôle déterminant. En effet, grâce à ces résultats statistiques, on peut dorénavant préciser que ce sont les DWNTs de faibles diamètres

( $d_{ext} < 2$  nm) qui constituent la zone de configuration structurale privilégiée, visible en rouge dans la figure 3.26. Pour ces petits diamètres, c'est quasiment la totalité des configurations qui sont observées dans l'espace marqué par le rectangle. De plus, quand le diamètre externe des DWNTs augmente, ces derniers se répartissent sur l'ensemble des configurations possibles. On peut ainsi en déduire que le couplage entre tubes est d'autant plus apparent que leur diamètre est faible.

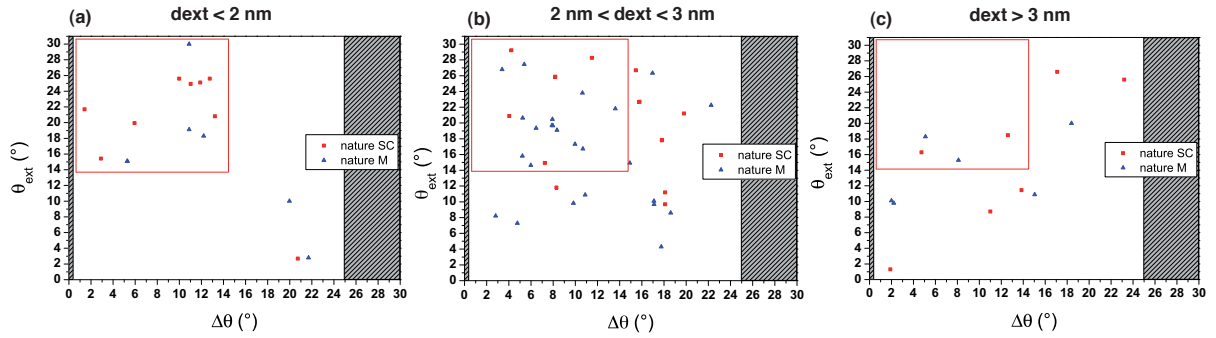


FIGURE 3.26 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$  pour des DWNTs dont le diamètre externe  $d_{ext}$  est (a) inférieur à 2 nm, (b) compris entre 2 nm et 3 nm et (c) supérieur à 3 nm. Les points carré rouge correspondent aux DWNTs semi-conducteurs et les points triangulaires bleus représentent les DWNTs métalliques.

Il est important de remarquer aussi que les DWNTs de plus faibles diamètres externes sont principalement de nature semi-conducteur. Ce rapport tend à s'équilibrer quand le diamètre externe augmente. Ainsi les DWNTs de faibles diamètres ( $d_{ext} < 2$  nm) ont une configuration structurale et une nature électronique privilégiées. Ce résultat est particulièrement intéressant pour les études optiques, comme la photoluminescence, qui cherchent à travailler avec des échantillons contenant des tubes de faibles diamètres inférieurs à 2 nm et de nature semi-conducteur.

### 3.3.2 Comparaison statistique avec la littérature

On se pose maintenant la question de savoir si les statistiques dégagées par l'étude révèlent un comportement propre aux échantillons de DWNTs que l'on étudie ou si ce comportement est plus générique et intrinsèque aux DWNTs.

À l'instar des travaux réalisés par Hirahara et al. [105], nous avons calculé ce que serait une carte structurale  $\theta_{ext}$ - $\Delta\theta$  pour une distribution aléatoire des configurations de DWNTs avec un diamètre extérieur compris entre 1,5 et 3,5 nm comme observé expérimentalement. Le résultat est présenté à la figure 3.27 (b). Quand on compare les résultats expérimentaux de la figure 3.27 (a) avec ceux prédits par un modèle aléatoire, on remarque clairement que les configurations observées pour un écart d'hélicité inférieur à  $15^\circ$  ne correspondent pas à une distribution aléatoire. Ceci confirme que les configurations observées dans le rectangle rouge peuvent ainsi être considérées comme favorisées. Pour s'en persuader, nous avons comparé l'histogramme présentant le nombre de tubes en fonction de l'écart d'hélicité pour notre distribution (figure 3.27 (c)) et pour une distribution aléatoire des configurations (figure 3.27 (d)). Dans une distribution aléatoire, le nombre de configurations possibles diminue linéairement quand l'écart d'hélicité  $\Delta\theta$  augmente, ce qui diffère de notre distribution. En effet, dans notre étude, le pic de la distribution se situe pour



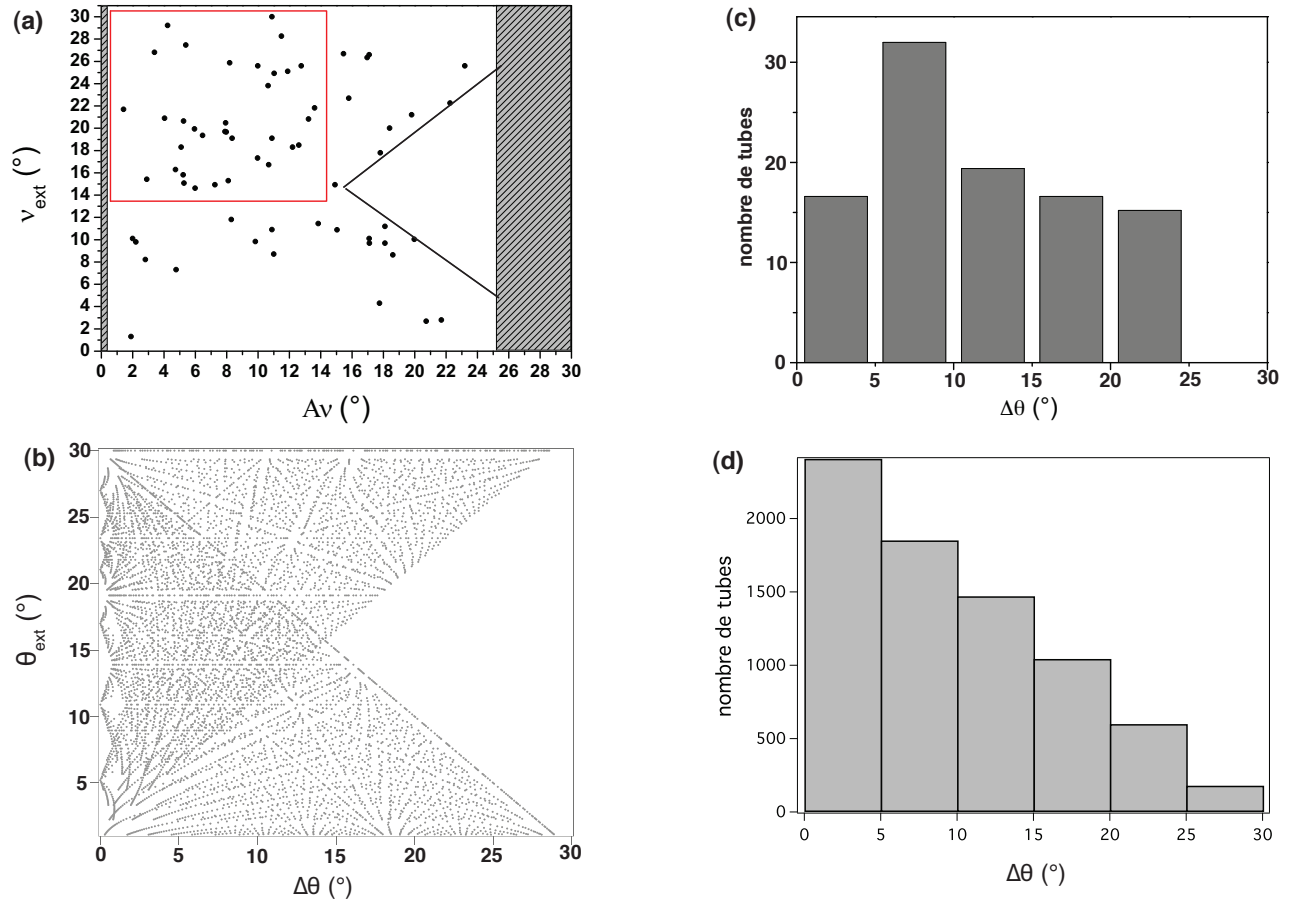


FIGURE 3.27 – (a) Diagramme expérimental présentant les hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$ . (b) Carte structurale  $\theta_{ext}$ - $\Delta\theta$  calculée pour une distribution aléatoire des configurations avec la condition :  $1,5 \text{ nm} < d_{ext} < 3,5 \text{ nm}$ . (c) Histogramme présentant la distribution des tubes observés expérimentalement par rapport au paramètre d'écart d'hélicité. (d) Histogramme montrant le nombre de tubes en fonction de l'écart d'hélicité pour une distribution aléatoire avec la condition :  $1,5 \text{ nm} < d_{ext} < 3,5 \text{ nm}$ .

des écarts d'hélicité compris entre  $5^\circ$  et  $10^\circ$ , ce qui correspond aux configurations représentées par le rectangle rouge.

La diminution du nombre de configurations avec l'écart d'hélicité est principalement due à l'existence d'un triangle pour les écarts d'hélicité supérieurs à  $15^\circ$ , dans lequel aucune configuration n'est possible. Ceci est bien observé expérimentalement. Cependant, même si le nombre de tubes possibles diminue lorsque l'écart d'hélicité augmente, dans une situation aléatoire nous devrions observer des tubes dont l'écart d'hélicité est supérieur à  $25^\circ$ . Encore une fois les configurations interdites pour les grands écarts d'hélicité montrent une déviation claire par rapport à une situation aléatoire.

Nous pouvons conclure de cette analyse que les DWNTs observés expérimentalement ne présentent pas de configurations totalement aléatoires. La présence d'une population importante de DWNTs dont l'écart d'hélicité est inférieur à  $15^\circ$  et dont l'hélicité du tube externe est supérieure à  $15^\circ$  est en contradiction directe avec une distribution aléatoire.

Afin d'appuyer ces résultats, nous nous sommes intéressés à la confrontation de nos résultats statistiques avec les données trouvées dans la littérature obtenues à partir d'autres types d'échantillons de DWNTs. Pour ce faire, j'ai donc été amené à représenter les résultats de ces données de la même façon que mes propres résultats.

Hirahara et al. [105] ont étudié de façon systématique la corrélation structurale entre les deux parois de DWNTs synthétisés par arc électrique. En utilisant la diffraction électronique sur des échantillons présentant des nanotubes de carbone bien dispersés, ils ont réussi à indexer plus d'une centaine de DWNTs. On peut noter que la relation entre les hélicités et les écarts d'hélicité n'a pas été étudiée dans cet article et qu'il s'agit donc d'un traitement de données propre à ma thèse. La figure 3.28 présente les résultats statistiques provenant de l'article. En considérant notre critère d'analyse, nous pouvons alors conclure de la même façon que pour nos échantillons. En effet, on remarque que la plupart des configurations structurales prises par les DWNTs sont comprises dans la zone des configurations privilégiées (rectangle rouge dans la figure 3.28), identique à celle que nous avons définie dans la partie précédente. De plus, aucun DWNT ne possède un écart d'hélicité entre son tube interne et externe égal à  $0^\circ$  ou supérieur à  $25^\circ$ .

Plus récemment, Liu et al. [107] ont aussi étudié le couplage inter paroi dans les DWNTs. Les nanotubes ont été synthétisés par CVD et 28 d'entre eux ont pu être analysés par diffraction électronique. De même que pour l'article précédent, la relation entre les hélicités et les écarts d'hélicité n'a pas été étudiée mais a pu être traitée à partir des indices chiraux provenant des annexes de l'article. La figure 3.29 présente la statistique retravaillée et les conclusions sont exactement les mêmes. La structure privilégiée adoptée par les DWNTs reste toujours celle avec des hélicités proche de  $30^\circ$  et un faible écart d'hélicité entre le tube interne et externe ( $\Delta\theta < 15^\circ$ ). Cette zone est marquée d'un rectangle rouge dans la figure 3.29. Par ailleurs, aucun DWNT analysé ne possède de tube interne et externe de même hélicité ou avec un écart d'hélicité supérieur à  $25^\circ$ .

Nous pouvons conclure que les comportements structuraux observés pour les DWNTs sont indépendants à la fois de la technique de synthèse et du mode opératoire de détermination de la structure. Ainsi, cette étude permet d'identifier clairement un comportement structural intrinsèque aux DWNTs. Les hélicités du tube interne et externe ne sont pas découplées l'une de l'autre, ce qui est la manifestation d'un couplage entre les feuillets. Par conséquent, la différence d'hélicité  $\Delta\theta$  dans un DWNT peut être utilisée comme un paramètre expérimental indicatif de ce couplage.

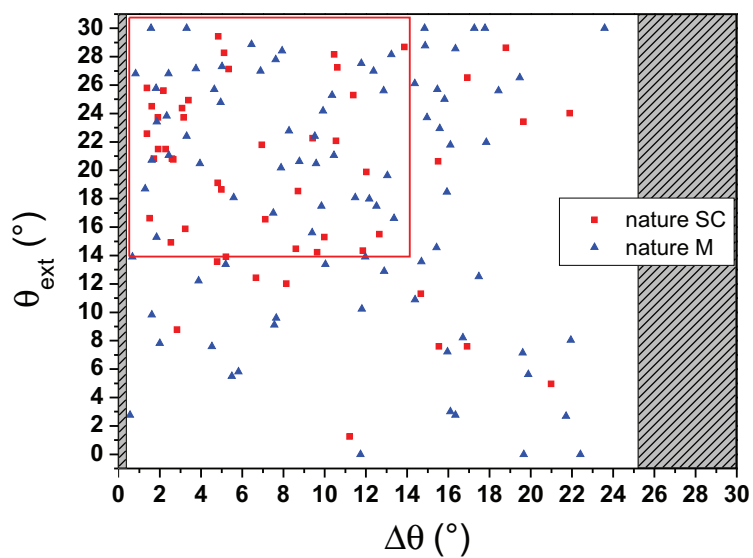


FIGURE 3.28 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$  pour des DWNTs. Cette statistique a été réalisée à partir de la référence [105].

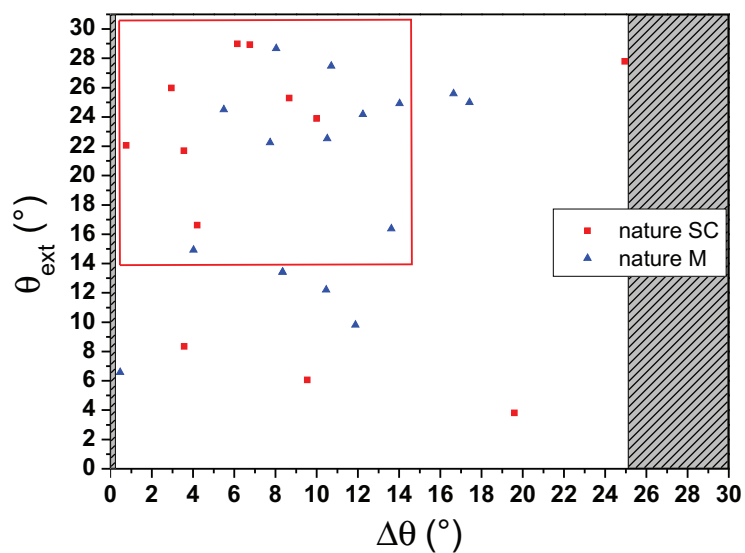


FIGURE 3.29 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{ext}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$  pour des DWNTs. Cette statistique a été réalisée à partir de la référence [107].

### 3.3.3 Étude des défauts et effet de couplage

À travers les différents résultats statistiques que nous avons exposés dans la partie précédente, nous pouvons affirmer l'existence d'un effet de couplage entre le tube interne et externe d'un DWNT. Hashimoto et al. [191] ont révélé sur des exemples expérimentaux la compétition existante entre la force de van der Waals et la force élastique dans l'étude de l'interaction entre les feuillets d'un DWNT et entre les parois externes de deux DWNTs adjacents. Les images qu'ils ont obtenues par METHR (voir figure 3.30) montrent dans les deux cas que le tube externe comme le tube interne peuvent se déformer de manière élastique pour fournir une corrélation atomique locale. Autrement dit, la force de van der Waals l'emporte sur la force élastique pour stabiliser localement la structure d'un DWNT.

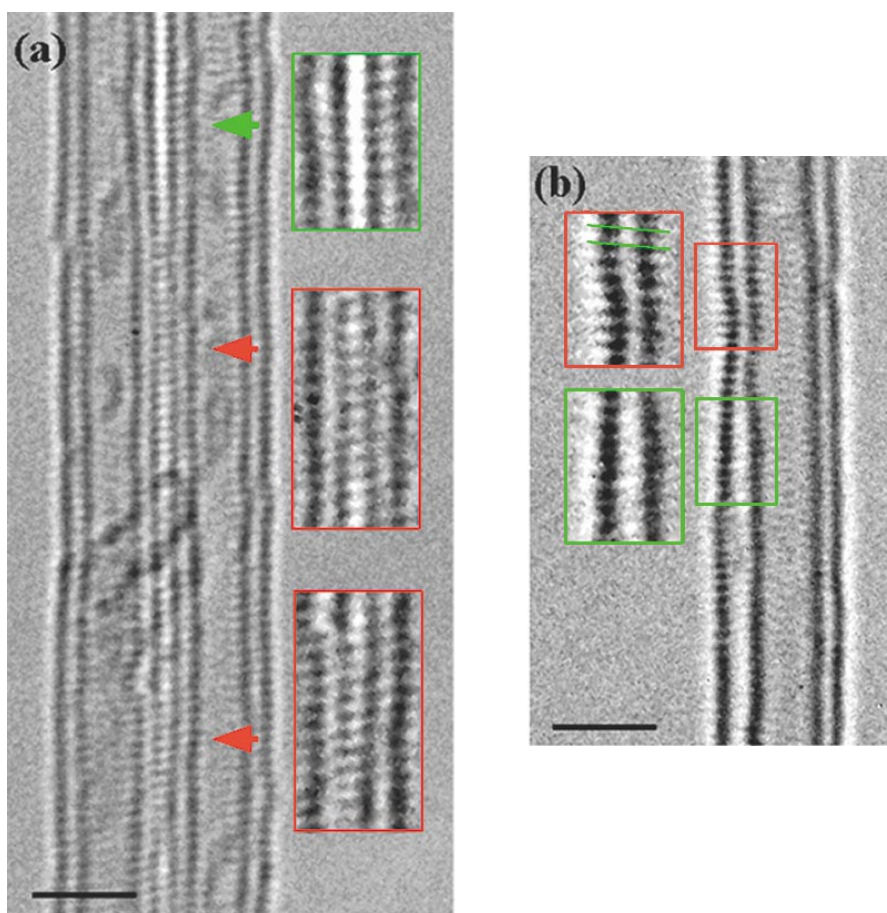


FIGURE 3.30 – (a) Image haute résolution de deux DWNTs adjacents. Les rectangles rouge et vert montrent respectivement des régions d'empilements commensurables et incommensurables. (b) Image haute résolution d'un DWNT présentant des déformations au niveau de sa paroi interne et externe. De faibles distance interparoi (rectangle rouge) comme de larges distances (rectangle vert) peuvent être observées. Ces images proviennent de la référence [191].

En observant de nombreuses images haute résolution de DWNTs, nous avons pu remarquer une autre manifestation de ce couplage interparoi. En effet, différentes observations en METHR ont mis en évidence la présence de défauts particuliers dans la structure de nombreux DWNTs

qui n'ont encore jamais été étudiés. Dans ces cas expérimentaux, la paroi interne des DWNTs est endommagée alors que la paroi externe ne présente aucun défaut. La figure 3.31 présente différentes images haute résolution de DWNTs dont seul le tube interne est endommagé. Il s'est avéré trop difficile de pouvoir exploiter l'image haute résolution pour pouvoir déterminer l'hélicité interne et externe des DWNTs concernés à cause de trop grandes fluctuations dans la transformée de Fourier numérique. La question est de savoir si ce phénomène serait dû à un effet de couplage entre les parois et donc intrinsèque aux tubes ou s'il est de nature environnemental et dû à des modifications de la structure interne produites par l'irradiation de nos échantillons lors de leur observation en MET.

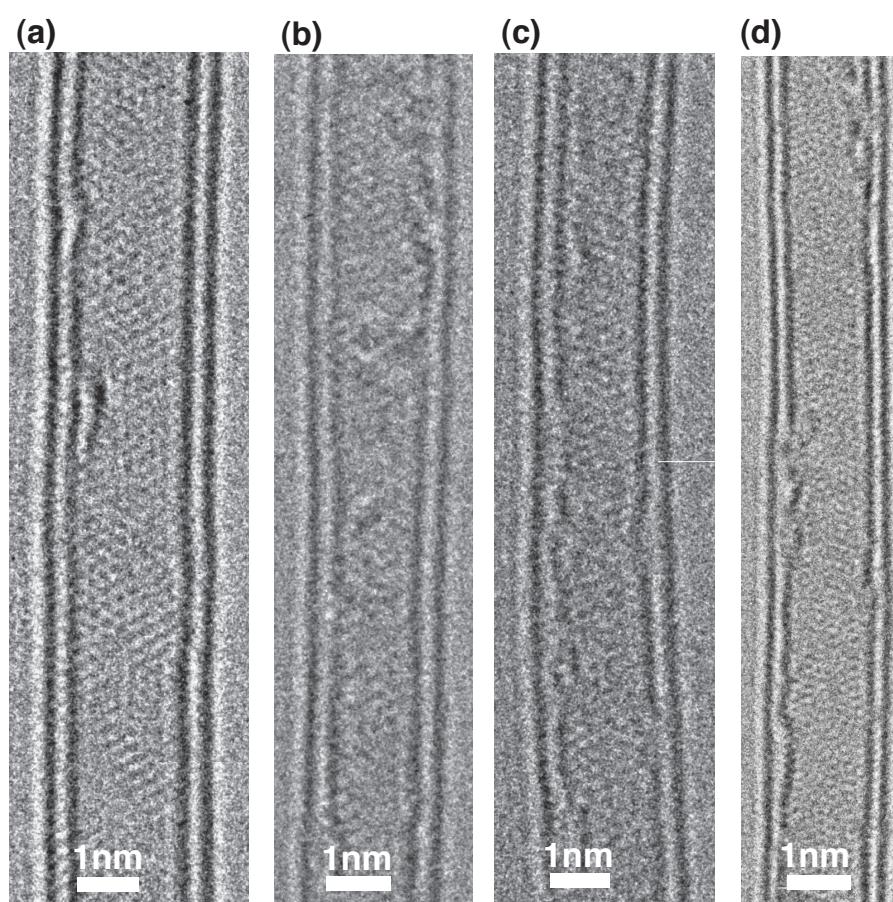


FIGURE 3.31 – Images haute résolution de DWNTs présentant leur paroi interne endommagée.

Pour savoir si ces déformations proviennent d'un effet d'irradiation dû au passage du flux d'électrons traversant l'échantillon, nous avons irradié un DWNT lors d'une observation au microscope Philips CM20 avec une tension d'accélération de 120 kV. La figure 3.32 présente plusieurs clichés d'un DWNT pris à différents moments de l'irradiation. On remarque alors qu'au fur et à mesure de l'irradiation, les deux parois se déforment simultanément jusqu'à la destruction complète du DWNT.

Il est donc très probable que les défauts observés sur les parois internes des DWNTs ne proviennent pas d'un effet environnemental mais bien de l'existence d'un couplage intrinsèque entre



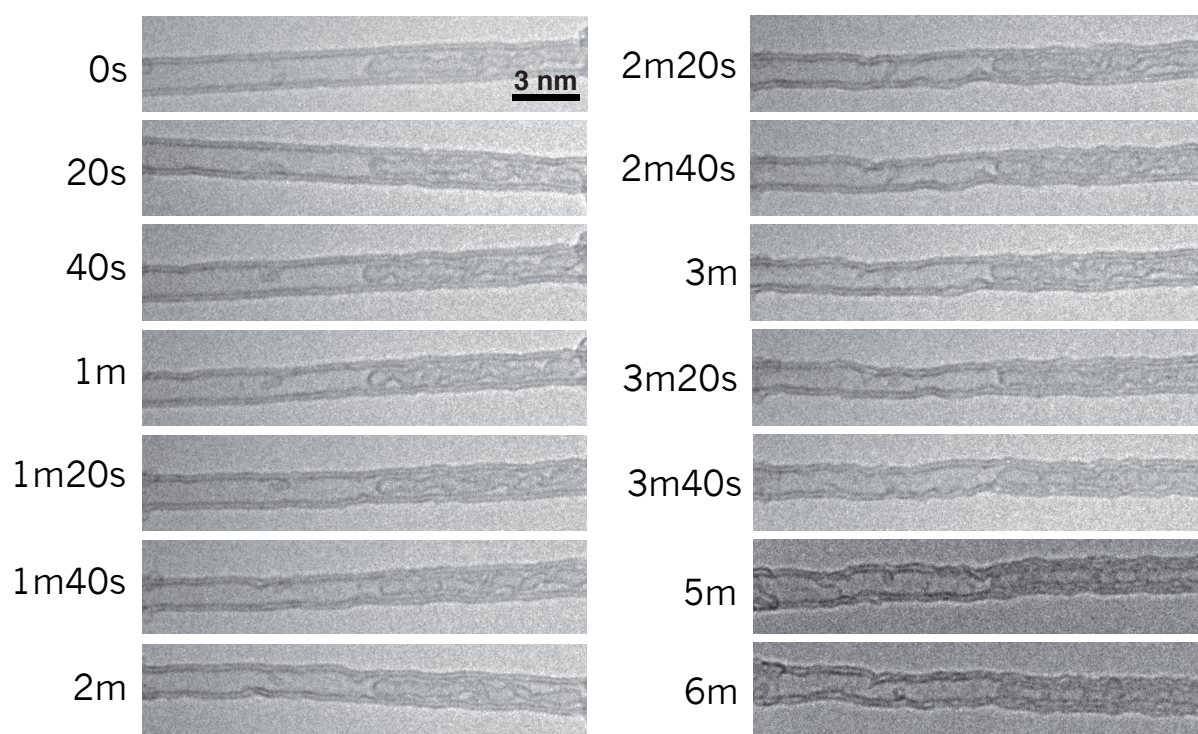


FIGURE 3.32 – Images d'un DWNT obtenue par le microscope Philips CM20 à une tension de 120kV. Le temps d'irradiation du DWNT est indiqué à gauche de chaque image.

le tube interne et externe.

### 3.3.4 Conclusions

Dans cette section, nous avons pu discuter des résultats d'analyse structurale de nos échantillons de DWNTs. Grâce à une méthode de détermination structurale originale et robuste, nous avons pu établir une statistique sur plusieurs paramètres structuraux. Ceci a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants sur les configurations structurales en hélicité des DWNTs qui ont pu être confrontés aux données de la littérature par un traitement des données sur les indexations de DWNTs. Nous avons ainsi conclu que quelle que soit la méthode de synthèse employée, les DWNTs possèdent une configuration structurale privilégiée, caractérisée par des hélicités proches de  $30^\circ$  et un écart d'hélicité entre le tube interne et externe plutôt faible ( $\Delta\theta < 15^\circ$ ). De plus, nous avons déduit des statistiques en hélicité qu'un tube interne et externe d'un DWNT ne peuvent avoir la même hélicité ainsi qu'une différence d'hélicité supérieure à  $25^\circ$ .

Par ailleurs, en déterminant la nature électronique des DWNTs analysés par METHR, nous avons remarqué que la nature électronique d'un DWNT n'est pas un facteur prépondérant de sa structure car la statistique en hélicité des DWNTs présente une distribution aléatoire de leur nature électronique, même en tenant compte des effets de fort couplage interparoi, étudié par Koshino et al. [190].

Par ailleurs, dans le cas de nos échantillons, les DWNTs de faibles diamètres ( $d_{ext} < 2$  nm) possèdent presque en totalité la configuration structurale privilégiée et sont en très grande partie de type semi-conducteur. Des observation au microscope électronique de DWNTs présentant leur paroi interne endommagée a permis d'apporter une nouvelle preuve du couplage intrinsèque entre le tube interne et externe dans un DWNT, l'effet d'irradiation n'étant pas à l'origine du phénomène.

L'ensemble de ces analyses apportent des éléments tangibles de l'existence d'un couplage entre les feuillets d'un DWNT, dont on discutera la nature dans le chapitre 4.





## Chapitre 4

# Analyse structurale des DWNTs par simulation numérique

Les résultats expérimentaux ont révélé l'existence de couplage entre les feuillets des DWNTs qui a pour conséquence la présence de configurations structurales préférentielles et interdites pour ce matériau. Nous cherchons dans ce chapitre à comprendre la nature de ce couplage à travers une étude énergétique.

À travers des simulations numériques à l'échelle atomique, nous allons montrer plusieurs résultats concernant la structure des DWNTs. Nous traitons tout d'abord le cas du graphène bicouche, qui correspond à un DWNT sans courbure, afin de mieux comprendre le lien existant entre la rotation entre deux feuillets et la stabilité énergétique du système. Après cette première approche à deux dimensions, nous présentons une étude énergétique et une étude en distance entre atomes de parois différentes de DWNTs simulés. La méthode Monte Carlo nous permettra de trouver le minimum d'énergie pour chaque DWNT étudié à température finie. Tous les DWNTs simulés ont été choisis en fonction de la statistique en hélicité et en écart d'hélicité, montrée dans le chapitre précédent.

### 4.1 Graphène bicouche

Pour connaître la nature énergétique des interactions entre le tube interne et externe d'un DWNT, il est très utile de commencer par étudier le couplage énergétique interparoi d'un graphène bicouche en fonction de la rotation existant entre les deux feuillets.

#### 4.1.1 Étude de l'effet de rotation entre feuillets

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un DWNT possède une configuration structurale privilégiée caractérisée par des hélicités supérieures à  $15^\circ$  et un faible écart d'hélicité entre la paroi interne et externe. Cette configuration structurale présente des larges motifs de Moiré avec une alternance continue d'empilements de type AA et AB (voir figure 3.22 (a) au chapitre 3). Dans le cas du graphène bicouche, nous avons représenté plusieurs configurations structurales en commençant d'abord par un système totalement commensurable de type AA puis en maintenant un feuillet fixe tandis que l'autre tourne dans le plan d'un angle compris entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$ . Les différents cas, présentés à la figure 4.1, permettent de mieux se rendre compte de la géométrie des motifs de Moiré qui résultent des rotations entre les deux feuillets.

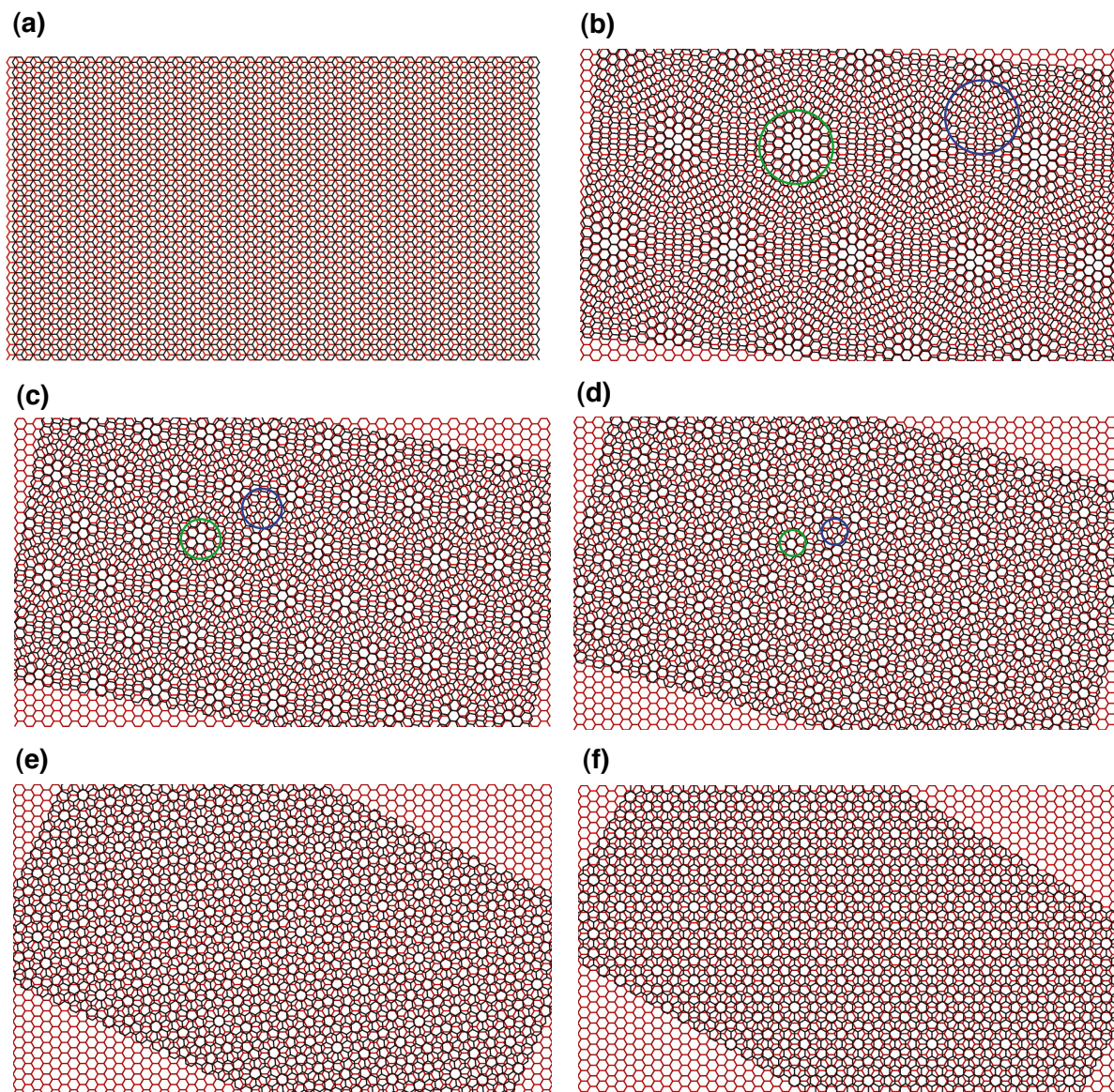


FIGURE 4.1 – Représentation d'un graphène bicouche dont un des feuillets est tourné dans le plan de (a)  $0^\circ$  (configuration de type AB), (b)  $5^\circ$ , (c)  $10^\circ$ , (d)  $15^\circ$ , (e)  $25^\circ$  et (f)  $30^\circ$ . Les cercles vert et violet marquent respectivement des configurations correspondant localement à des empilements de type AA et AB.

Comme décrit dans le chapitre précédent dans le cas des DWNTs, le graphène bicouche présente différents motifs de Moiré suivant l'angle de rotation d'un des feuillets. En effet, en partant d'un empilement commensurable de type AB (figure 4.1 (a)), on note l'apparition de larges motifs de Moiré et une variation lente de la configuration d'empilement quand on effectue une rotation d'un feuillet de quelques degrés (figure 4.1 (b) et (c)). Ces motifs diminuent peu à peu en taille lorsque l'angle de rotation augmente jusqu'à être réduits à un seul hexagone lorsque l'angle de rotation atteint  $15^\circ$  (figure 4.1 (d)). Au-delà de cet angle, on observe l'apparition de structures complexes caractérisées par un arrangement de motifs de petite taille. Il en résulte que l'empilement des hexagones varie de façon très discontinue d'un hexagone à l'autre. Il est intéressant de noter que des études, en simulation numérique, montrent une réelle différence de la structure électronique du graphène bicouche quand on modifie cet angle de rotation entre feuillets de graphène [192]. Dans notre cas, nous nous intéresserons plutôt à l'aspect énergétique du graphène bicouche quand on modifie l'angle de rotation entre les feuillets.

### 4.1.2 Étude énergétique

À partir d'un potentiel empirique de Kolmogorov et Crespi [187] que nous avons exposé dans le chapitre 2, nous avons pu déterminer les différentes énergies locales associées aux différents types d'empilement. Pour ce faire, nous avons considéré les distances C-C premiers voisins interparoi. Plus un atome de carbone d'un feuillet de graphène est proche de son premier voisin situé dans l'autre feuillet, plus l'énergie locale associée à cet atome est élevée. Ainsi, un graphène bicouche possédant un empilement de type AA possède une plus grande énergie locale et globale qu'un graphène bicouche de type AB.

Nous nous sommes intéressés à la situation où le graphène bicouche présente une rotation de  $5^\circ$  d'un de ses feuillets, qui correspond dans le cas des DWNTs à la situation la plus favorable structurellement. La figure 4.2 présente la cartographie énergétique d'un seul des feuillets de graphène pour ce type de configuration que l'on compare aux cas où le graphène présente une rotation de  $10^\circ$  et  $20^\circ$  d'un de ses feuillets. Cette cartographie en énergie ne prend en compte que la contribution par atome de la force van der Waals, l'énergie de cohésion étant considérée nulle pour les calculs. On remarque que les atomes de carbone associés à des empilements de type AA (représentés par la couleur bleue) sont associés à des énergies légèrement plus importantes que les atomes associés à des empilements de type AB (représentés par la couleur rouge). Quantitativement, les atomes contribuant aux empilements de type AA possèdent une énergie de  $-39,3$  meV/at alors que les atomes appartenant aux empilements de type AB ont une énergie de  $-41,1$  meV/at, soit une différence de seulement  $2$  meV/at. Il est intéressant de noter que les énergies liées à l'interaction de van der Waals que nous prenons en compte dans ce chapitre sont inférieures de deux ordres de grandeur par rapport à l'énergie de cohésion C-C dans le plan, de l'ordre de  $-7$  eV.

On remarque d'après la figure 4.2 que dans le cas du graphène bicouche, les cas présentant un angle de rotation d'un des feuillets autour de  $5^\circ$  ont un profil énergétique moins homogène que ceux présentant un angle de rotation plus élevé. En effet, en comparant la simulation de la structure avec le profil énergétique, on distingue clairement deux types de populations d'empilements AA et AB bien distinctes. De plus, pour passer d'une zone de faible énergie (représentée en rouge sur la figure 4.2 (a)) à une zone d'énergie élevée (représentée en bleu sur la figure 4.2 (a)), les atomes séparant ces deux zones présentent une variation continue de leur énergie. En revanche, plus l'angle de rotation entre les feuillets du graphène bicouche augmente, plus cette variation continue tend à devenir de plus en plus discontinue et brutale comme on peut le voir



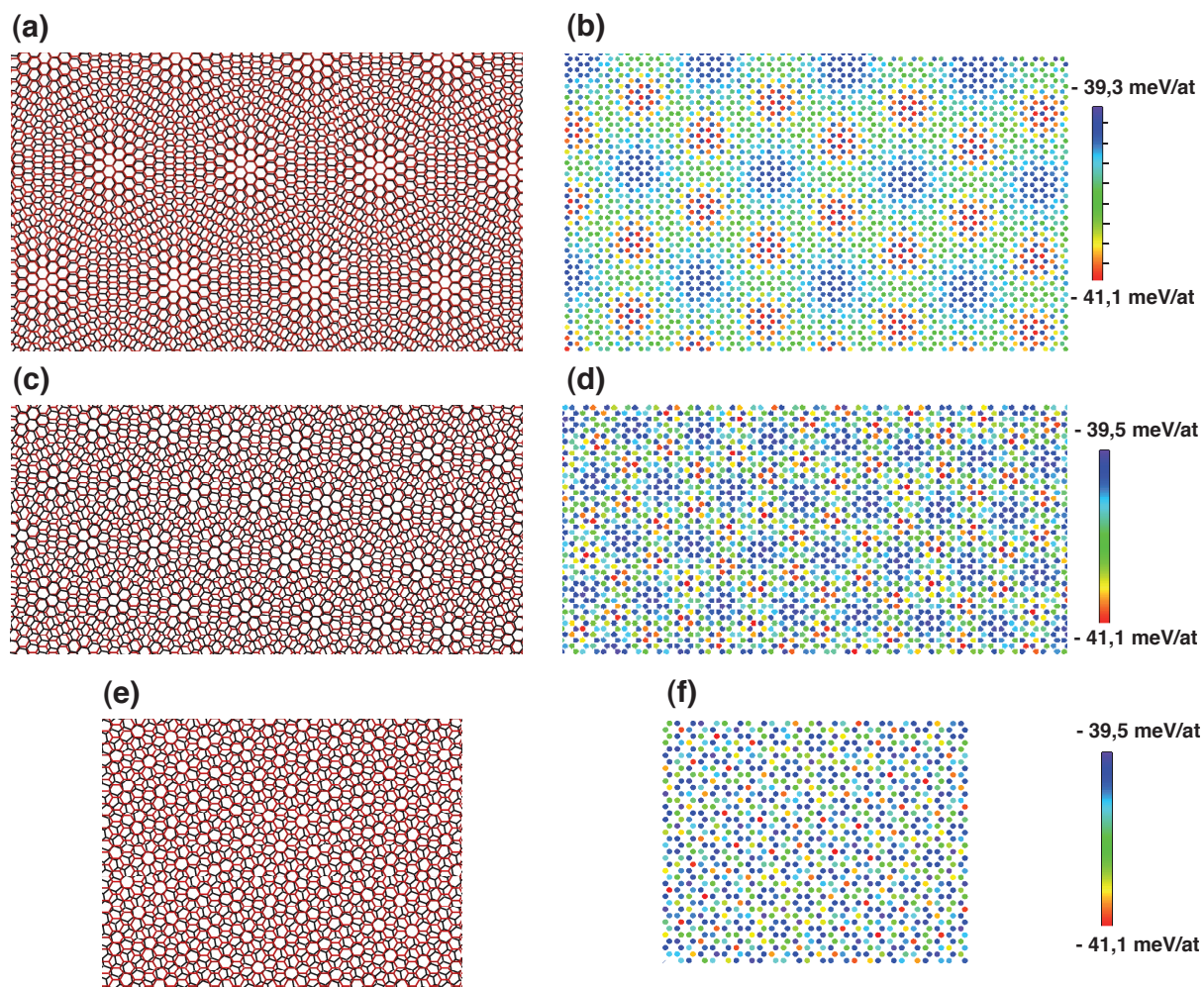


FIGURE 4.2 – (a) Simulation d'un graphène bicouche dont un des feuillets est tourné dans le plan de  $5^\circ$  et son (b) profil énergétique associé d'un des feuillets, caractéristique de ce type de configuration. (c) Simulation d'un graphène bicouche dont un des feuillets est tourné dans le plan de  $10^\circ$  et son (d) profil énergétique associé. (e) Simulation d'un graphène bicouche dont un des feuillets est tourné dans le plan de  $20^\circ$  et son (f) profil énergétique associé.

aux figures 4.2 (d) et (f) dans le cas d'une rotation égale à  $10^\circ$  et  $20^\circ$ .

Ces remarques énergétiques préliminaires concernant le graphène bicouche se retrouveront quand il s'agira de traiter le cas des DWNTs, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre.

## 4.2 Relaxation structurale des DWNTs à $T = 0$ K

### 4.2.1 Démarche

Les résultats statistiques présentés dans le chapitre précédent permettent de comprendre qu'une configuration structurale d'un DWNT peut être privilégiée ou interdite suivant les hélicités de son tube interne et externe. De plus, l'observation de DWNTs présentant des endommagements du tube interne suggère que le tube est contraint, autrement dit instable énergétiquement. Si ces effets de contraintes sont inter-plans alors une double analyse énergétique du tube interne et des distances C-C premiers voisins semble pertinente. Dans cette partie nous nous proposons d'étudier plus quantitativement les résultats expérimentaux du chapitre 3 en simulant des DWNTs de différentes configurations, observés et non observés, et en les analysant en énergie et en distance.

Notre première démarche a été de maintenir le tube externe fixe et fait varier les positions des atomes du tube interne selon deux paramètres : une direction, selon l'axe  $z$ , correspondant à l'axe du DWNT et un angle de rotation  $\theta$  par rapport à l'axe  $z$ , comme on peut le voir représenté dans le schéma de la figure 4.3. À partir de la configuration de départ, le tube interne est déplacé selon  $z$  avec un pas de  $5 \text{ \AA}$  et pour chaque nouvelle position du tube interne, ce dernier effectue plusieurs rotations successives de  $15^\circ$  (voir figure 4.3 (a)). Cela nous permet de calculer l'énergie du système au cours des variations de positions, calculée par un terme de van der Waals directement relié à la distance séparant les atomes de carbone du tube interne et externe. Deux cas de figure peuvent alors se présenter : soit l'énergie varie périodiquement selon  $z$  à l'échelle de la taille du système et alors il est possible de déterminer un minimum local en relevant la valeur la plus basse de l'énergie, soit l'énergie ne présente pas de période et dans ce cas il n'est pas possible de déterminer un minimum local. Dans ces situations, il faudrait considérer des systèmes contenant un nombre plus important d'atomes, ce qui n'est pas toujours accessible pour nos simulations. Cette période en énergie dépend de la structure du DWNT considéré. Si la période des motifs de Moiré et donc des distances C-C premiers voisins interparoi le long d'une direction parallèle à  $z$  est trop importante alors il est évident qu'on ne trouvera pas de variations périodiques. Ces situations ne seront pas considérés dans nos calculs.

Il est important de rappeler qu'il s'agit ici de la recherche d'un minimum d'énergie locale d'un point de vue statique car le tube externe est supposé fixe et les atomes du tube interne n'ont que deux degrés de liberté en  $\theta$  et en  $z$ . On parle alors de relaxation structurale à température nulle.

### 4.2.2 Analyse des énergies

Nous avons analysé dans un premier temps le profil énergétique du DWNT  $(14,8)@(23,9)$  dont la différence d'hélicité vaut  $5,2^\circ$  et le diamètre externe  $2,27 \text{ nm}$ , ce qui le place parmi les configurations structurales les plus observées expérimentalement. En simulant les positions atomiques de la partie supérieure du DWNT (figure 4.4 (b)), on voit alors apparaître les motifs de Moiré de grande taille et alternés entre des configurations localement de type AA et AB. Ceci

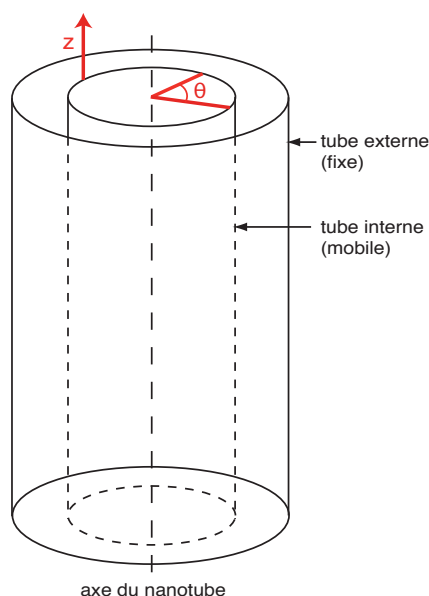


FIGURE 4.3 – (a) Schéma d'un DWNT. Les deux degrés de liberté des positions atomiques du tube interne (en rouge) sont l'angle de rotation  $\theta$  et la distance  $z$  parallèle à l'axe du DWNT. (b) Représentation des valeurs de l'énergie du système pour l'ensemble des variations en  $z$  et en  $\theta$ .

est propre aux configurations structurales de DWNTs caractérisées par un faible écart d'hélicité, comme discuté dans le cas du graphène bicouche. La figure 4.4 (a) présente sous forme d'histogramme un exemple de calcul d'énergie locale du DWNT (14,8)@(23,9). Les valeurs d'énergie calculées sont prises après avoir déterminé les positions atomiques du DWNT correspondant au minimum local d'énergie, c'est-à-dire après la translation en  $z$  et la rotation selon l'axe principal de son tube interne. En simulant le DWNT (14,8)@(23,9), nous avons trouvé un lien entre les valeurs données par l'histogramme et les différents types d'empilements, dont nous savons qu'ils possèdent une énergie différente. En effet, l'histogramme en énergie nous révèle la présence de deux populations d'atomes que l'on peut facilement supposer être les atomes contribuant aux empilements de type AA et AB. L'énergie la plus basse dans l'histogramme correspond alors aux empilements de type AB et l'énergie la plus haute aux empilements de type AA.

On s'intéresse maintenant au profil énergétique du DWNT (19,1)@(19,14) dont l'écart d'hélicité est supérieure à  $25^\circ$  et le diamètre externe égal à 2,26 nm. Ce DWNT présente, de par ses hélicités, une configuration structurale qui n'a jamais été observée expérimentalement. En étudiant les positions atomiques de la partie supérieure du DWNT (figure 4.5 (b)), on voit cette fois apparaître des motifs complexes, caractéristiques des configurations possédant un important écart d'hélicité. La figure 4.5 (a) présente un exemple de calcul d'énergie locale du DWNT (19,1)@(19,14) sous forme d'histogramme avec les mêmes échelles en énergie que le cas précédent. Comme précédemment, les valeurs d'énergie calculées sont prises après avoir déterminé les positions atomiques du DWNT correspondant au minimum local d'énergie, soit après la translation en  $z$  et la rotation selon l'axe principal de son tube interne. L'histogramme en énergie nous révèle la présence d'une unique population d'atomes, ce qui montre un comportement radicalement différent par rapport au cas de DWNT de configuration structurale privilégiée. En observant le

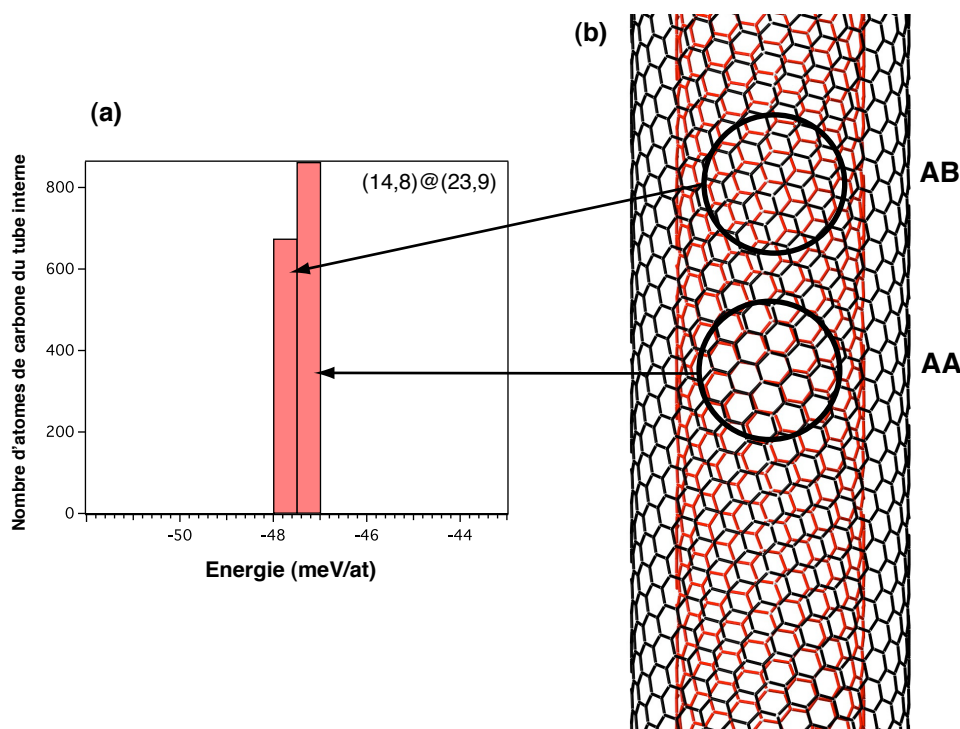


FIGURE 4.4 – (a) Histogramme en énergie par atome du DWNT de configuration favorisée  $(14,8)@(23,9)$  et (b) sa configuration atomique.

DWNT  $(19,1)@(19,14)$ , nous avons trouvé des motifs de Moiré en rosaces quasiment identiques le long de l'axe du nanotube. On peut donc relier ce type d'empilement complexe avec l'unique population d'atomes de l'histogramme.

Ainsi, à travers une étude énergétique centrée sur l'interaction van der Waals que nous avons reliée aux empilements atomiques dans les DWNTs, une réelle différenciation a pu être faite entre un DWNT de configuration structurale favorisée et interdite. D'autres exemples d'analyse de ce type seront présentés dans la suite de ce chapitre.

### 4.2.3 Analyse des distances

Après avoir analysé en énergie les DWNTs de configurations structurales favorisées et non favorisées, nous avons étudié la variation des distances C-C premiers voisins interparoi dans ces deux types de DWNTs pour mieux comprendre le couplage interparoi. Nous aurions pu considérer comme paramètre la distance interparoi pour essayer de comprendre nos résultats. Dans ce sens, Levshov et al. [193] ont expliqué le déplacement dans le spectre Raman de DWNTs par la différence de diamètre entre le tube interne et externe. Même si cette analyse est pertinente, elle reste globale. Dans notre étude, il nous a semblé judicieux de considérer la distance interatomique, comme ont pu le faire K. Liu et al. [107]. En effet, au vu des observations expérimentales sur l'endommagement des tubes internes dans certains DWNTs, il semble préférable de porter l'analyse sur les distances C-C premiers voisins interparoi et non de considérer une distance interparoi fixée. Notre avantage ici est donc de travailler à l'échelle atomique.

La figure 4.6 présente les analyses en distance des DWNTs de configuration structurale fa-

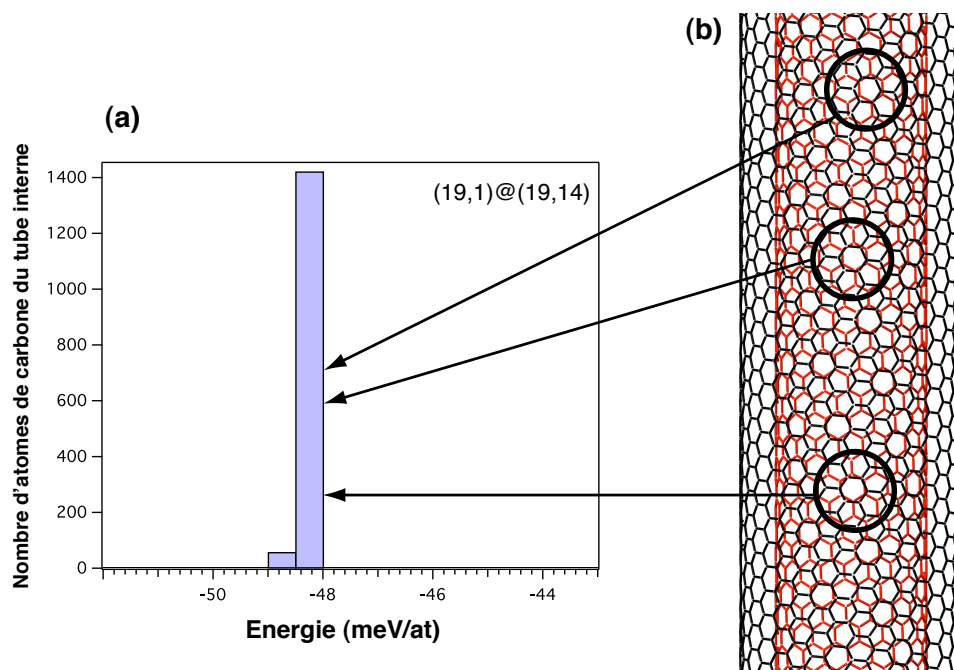


FIGURE 4.5 – (a) Histogramme en énergie par atome du DWNT de configuration non observée  $(19,1)@(19,14)$  et (b) sa configuration atomique.

vorisée  $(14,8)@(23,9)$  et non observée expérimentalement  $(19,1)@(19,14)$ , que nous avons déjà étudiés par l'approche énergétique et en se plaçant toujours au minimum local d'énergie.

Dans le cas du DWNT d'indices chiraux  $(14,8)@(23,9)$ , l'histogramme des distances (figure 4.6 (a)) nous indique que les distances C-C premiers voisins interparoi sont comprises entre 3,6 et 3,8 Å. On remarque également que les distances C-C comprises entre 3,6 et 3,7 Å sont majoritaires par rapport au reste des distances C-C de l'histogramme. Par ailleurs, le calcul des distances nous donne accès à une cartographie du tube interne qui nous permet de mieux apprécier visuellement l'ensemble des distances interparoi quand on se place au minimum local d'énergie. Comme nous pouvons le voir à la figure 4.6 (b), chaque atome du tube interne est associé à une couleur définissant la distance entre cet atome et son plus proche voisin appartenant au tube externe. En se référant à ce code de couleur, on remarque une variation continue et lente des distances le long de l'axe du nanotube. Cette remarque est à rattacher au fait que le DWNT étudié ici possède une configuration structurale favorisée, caractérisée par de larges motifs de Moiré, autrement dit des distances interparoi variant continûment.

On s'intéresse maintenant au cas du DWNT  $(19,1)@(19,14)$  de configuration non observée expérimentalement. La figure 4.6 (c) présente l'histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi. On remarque que la forme de l'histogramme des distances pour un DWNT de configuration structurale non observée est identique à celui du DWNT de configuration structurale favorisée. Cependant, la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi du tube interne, présentée à la figure 4.6 (d), est totalement différente du cas précédent. En effet, les distances interparoi ne varient plus continûment et peuvent passer brutalement de la valeur minimale à la valeur maximale quand on passe d'un atome à son voisin dans le tube interne. Ainsi, même si



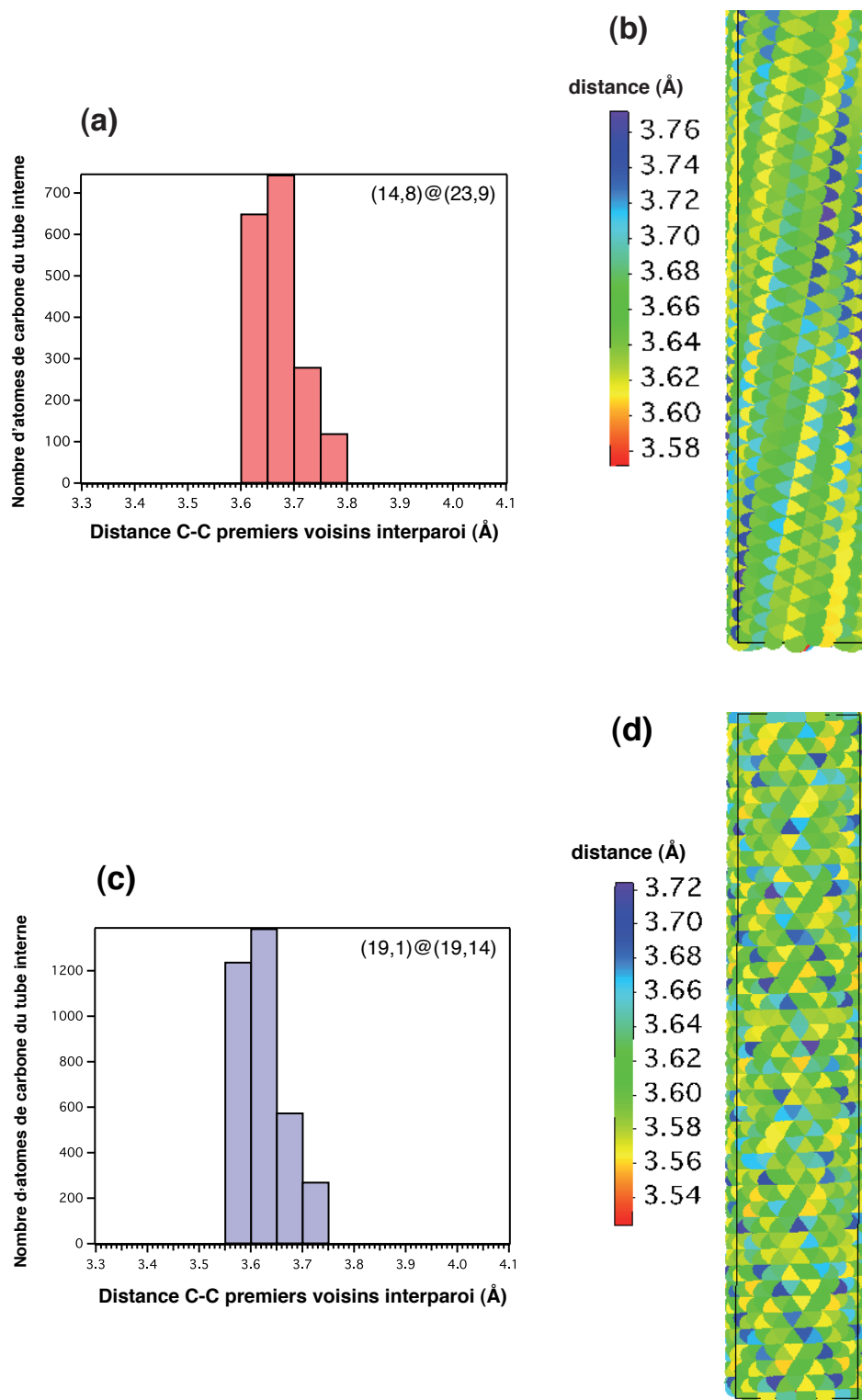


FIGURE 4.6 – (a) Histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT de configuration structurale favorisée (14,8)@(23,9). (b) Cartographie du tube interne en distances C-C premiers voisins interparoi. (c) Histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT de configuration structurale non observée (19,1)@(19,14). (d) Cartographie du tube interne en distances C-C premiers voisins interparoi. Les distances les plus élevées sont indiquées en violet et les plus courtes en rouge.

l'histogramme indique des similitudes en terme de valeur de distance interparoi, la cartographie du tube interne nous indique clairement une distribution spatiale différente.

Comme les DWNTs présentant une configuration structurale caractérisée par un faible écart d'hélicité sont présents en très grand nombre dans les statistiques réalisées en MET, nous pouvons dès lors conclure que ces configurations sont les plus stables en énergie. Ces deux exemples montrent que combiner une analyse en énergie et une analyse en distance C-C premiers voisins interparoi semble être la clé pour comprendre les configurations observées ou non expérimentalement.

#### 4.2.4 Autres exemples de tubes analysés

Nous présentons dans cette partie deux autres exemples d'analyse en énergie et en distance concernant un DWNT de configuration structurale favorisée  $(11,10)@(20,11)$  de diamètre externe égal à 2,16 nm et un DWNT de configuration interdite  $(8,8)@(13,13)$  de diamètre externe égal à 1,8 nm.

La figure 4.7 concerne l'analyse en énergie et en distance C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT  $(11,10)@(20,11)$ . La différence d'hélicité entre tube interne et externe est égale à  $8^\circ$ . Cette différence est supérieure à celle du DWNT  $(14,8)@(23,9)$  que nous avons étudié précédemment mais reste toujours dans les critères caractéristiques d'une configuration structurale favorisée. En comparaison avec le cas du DWNT  $(14,8)@(23,9)$ , les motifs de Moiré sont moins larges, autrement dit l'alternance des zones d'empilements de type AA et AB se fait plus rapidement le long de l'axe du nanotube (figure 4.7 (b)). Cependant, nous remarquons que chaque type d'empilement contribue à un type de population d'atome comme on peut le voir dans l'histogramme en énergie à la figure 4.7 (a).

L'histogramme des distances (figure 4.7 (c)) nous indique que les distances C-C premiers voisins interparoi sont comprises entre 3,5 et 3,8 Å. Cette statistique sur les distances présente la même forme que celles concernant les DWNTs  $(14,8)@(23,9)$  et  $(19,1)@(19,14)$ . Par ailleurs, la cartographie en distance du tube interne révèle une variation continue et lente des distances le long de l'axe du nanotube, même si cette variation est plus prononcée que pour le DWNT  $(14,8)@(23,9)$ . Cette remarque est à rattacher au fait que le DWNT étudié ici est caractérisé par des motifs de Moiré moins larges que l'exemple présenté auparavant.

La figure 4.8 présente l'analyse en énergie et en distance C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT  $(8,8)@(13,13)$ . Ce nanotube est constitué de deux SWNTs de type armchair, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement.

En étudiant les positions atomiques de la partie supérieure de DWNTs caractérisés par un écart d'hélicité nul, nous avons montré une propriété géométrique assez remarquable (figure 4.8 (b)). Pour chaque angle d'observation du DWNT, seulement un type d'empilement le long de l'axe du nanotube est visible. Ainsi la variation des types d'empilements ne se fait que dans la direction tangentielle à l'axe du nanotube. La figure 4.8 (a) présente le calcul d'énergie locale du DWNT  $(8,8)@(13,13)$  sous forme d'histogramme avec les mêmes échelles en énergie que les cas précédents. Comme pour le DWNT de configuration structurale interdite  $(19,1)@(19,14)$ , l'histogramme en énergie nous révèle la présence d'une unique population d'atomes. Ainsi, les deux DWNTs de configuration structurale interdite étudiés, bien qu'ils possèdent des symétries

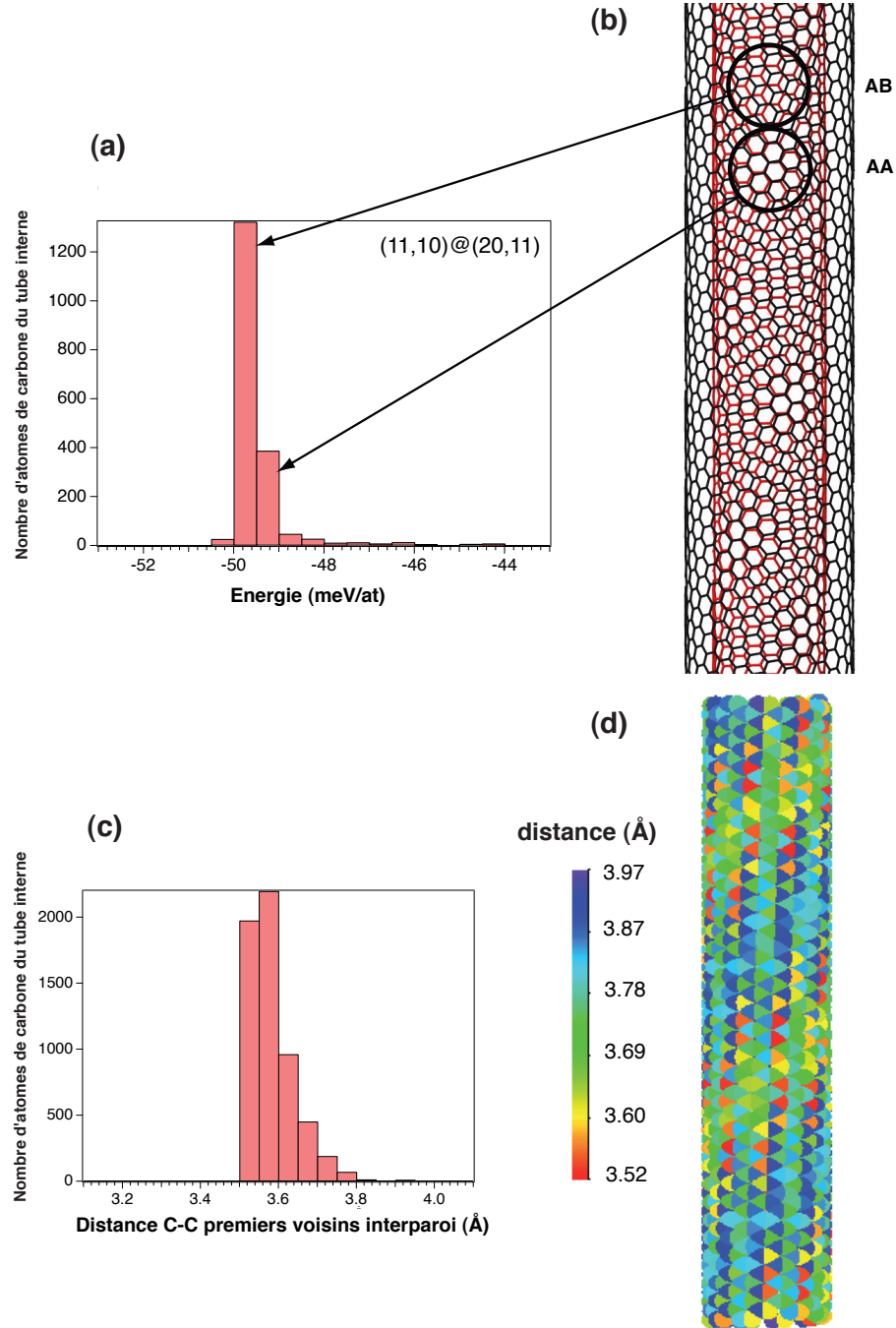


FIGURE 4.7 – a) Histogramme en énergie par atome du DWNT de configuration favorisée  $(11,10)@(20,11)$  et (b) sa configuration atomique. (c) Histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT  $(11,10)@(20,11)$ . (d) Cartographie du tube interne en distances C-C premiers voisins interparoi. Les distances les plus élevées sont indiquées en violet et les plus courtes en rouge.

totalement différentes, présentent une dispersion en énergie plus faible que les DWNTs de configuration structurale favorisée.

La figure 4.8 (c) présente l'histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT (8,8)@(13,13). On remarque que la forme de l'histogramme des distances du DWNT diffère légèrement de celui du DWNT de configuration structurale interdite (19,1)@(19,14) avec une dispersion en distance plus faible, passant de 2 Å à 1,5 Å. Par ailleurs, la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi du tube interne (8,8), présentée à la figure 4.8 (d), est totalement différente du cas précédent de DWNT de configuration structurale interdite étudié, du fait de leurs valeurs d'écart d'hélicité bien distinctes. Ainsi, dans cet exemple de DWNT, les distances interparoi sont identiques le long de l'axe du tube mais peuvent passer brutalement d'une valeur minimale à une valeur maximale selon la circonférence du tube.

#### 4.2.5 Discussion

Les analyses en énergie et en distance de DWNTs ont montré des similitudes suivant que l'on étudie des DWNTs ayant une configuration structurale privilégiée ou non. Dans le premier cas, nous savons, grâce à l'analyse statistique présentée au chapitre 3, qu'il s'agit de DWNTs observés expérimentalement et présentant de larges motifs de Moiré. D'un point de vue énergétique, cette configuration structurale permet de différencier deux populations d'atomes : les atomes contribuant à des empilements de type AA possèdent des énergies légèrement moins stables que ceux contribuant aux empilements de type AB. Plus généralement, l'analyse en énergie semble indiquer qu'une configuration observée nécessite des empilements de type AA.

La cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi pour ce type de DWNT nous révèle de plus que l'on passe d'un type d'empilement à un autre de façon lente et continue. Dans le cas des DWNTs caractérisés par un important écart d'hélicité ( $\Delta\theta > 25^\circ$ ) dont la configuration n'a jamais été observée, leur structure atomique révèle la présence de motifs de Moiré en forme de rosaces beaucoup plus complexes que dans le cas précédent. D'un point de vue énergétique, l'homogénéité des motifs contribue, dans les mêmes échelles d'énergie, à un seul type de population d'atomes. De plus, la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi pour ce type de DWNT nous révèle clairement que l'on passe d'un type d'empilement à un autre de façon totalement abrupte, ce qui est caractéristique d'un état frustré. Par ailleurs, en étudiant la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi pour un DWNT caractérisé par un écart d'hélicité nulle et dont la configuration n'a jamais été observée expérimentalement, on remarque cette même variation brutale d'empilements mais cette fois-ci le long de la circonférence du nanotube.

En schématisant les différents cas de DWNTs étudiés (voir figure 4.9), un DWNT de configuration structurale favorable possède une paroi interne plus lissée alors qu'un DWNT de configuration structurale interdite aurait une paroi montrant des rugosités soit selon son axe soit selon sa circonférence. Ceci suggère que le tube interne d'un DWNT de configuration structurale non observée possède moins de degrés de liberté qu'un DWNT observé expérimentalement.

Cette conclusion est à rapprocher de l'étude des défauts du tube interne de DWNTs, présentée au chapitre 3. Dans les exemples de DWNTs pourvus d'un tube interne endommagé et d'un tube externe intact, nous avons remarqué que le tube interne se déformait toujours dans le sens à s'éloigner de la paroi externe (voir figure 4.10). Il est intéressant de penser alors que les cas

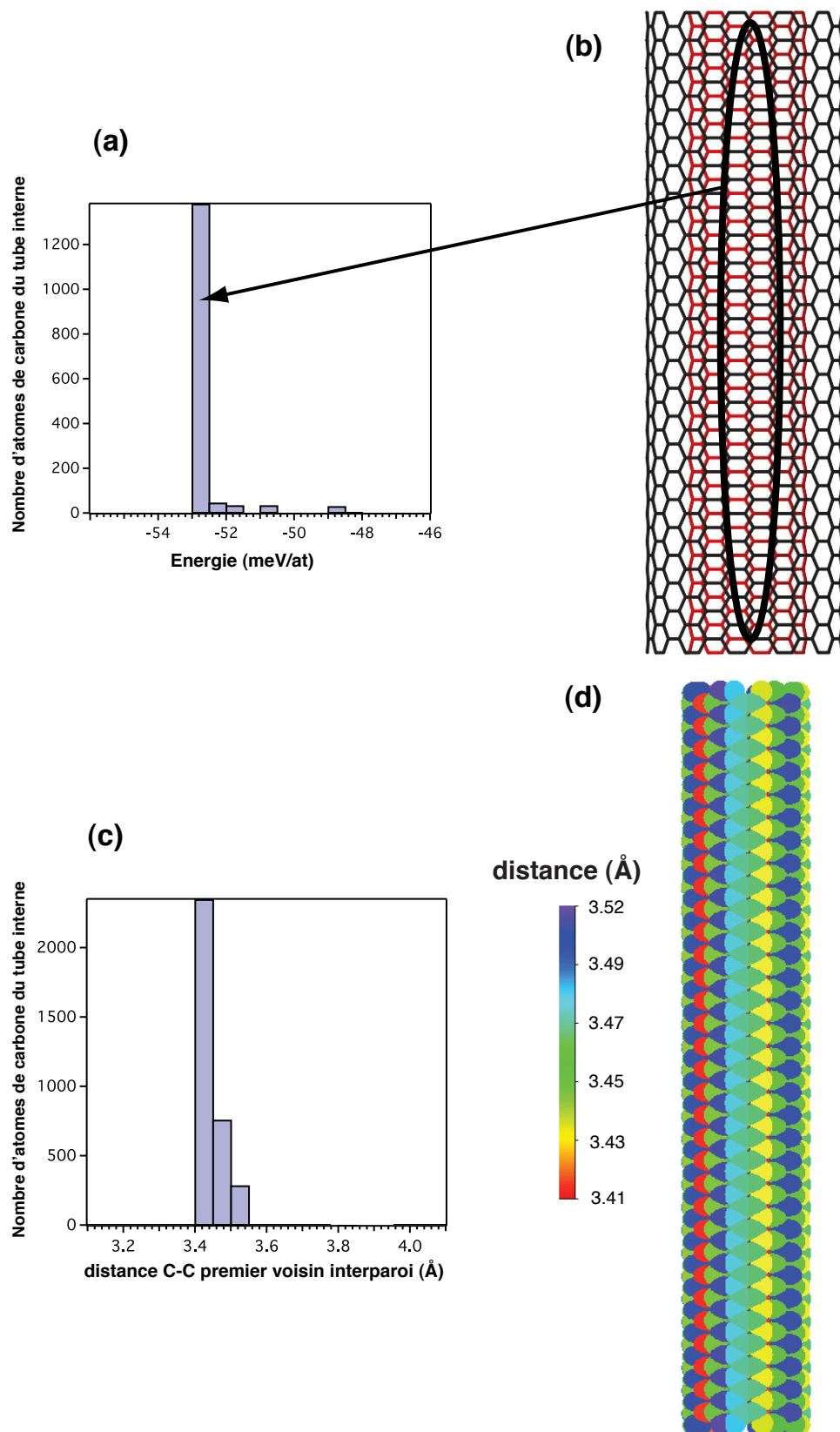


FIGURE 4.8 – (a) Histogramme en énergie par atome du DWNT de configuration non observée  $(8,8)@(13,13)$  et (b) sa configuration atomique. (c) Histogramme des distances C-C premiers voisins interparoi pour le DWNT de configuration structurale non observée  $(8,8)@(13,13)$ . (b) Cartographie du tube interne en distances C-C premiers voisins interparoi. Les distances les plus élevées sont indiquées en violet et les plus courtes en rouge.

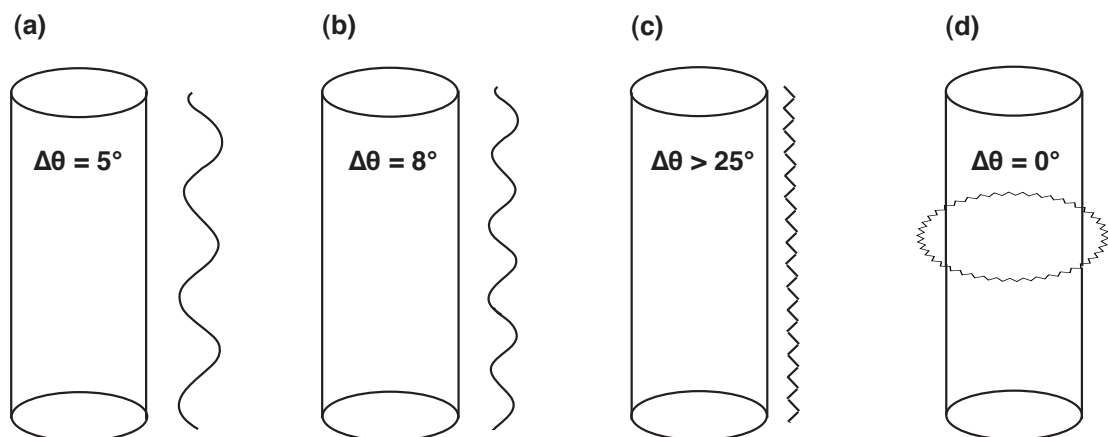


FIGURE 4.9 – Schémas présentant la variation des distances C-C premiers voisins interparoi pour les DWNTs (a)  $(14,8)@(23,9)$ , (b)  $(11,10)@(20,11)$ , (c)  $(19,1)@(19,14)$  et (d)  $(8,8)@(13,13)$ .

observés correspondent à des DWNTs de configuration peu favorable n'arrivant pas à trouver de stabilité énergétique sans déformer leur paroi interne, celle-ci cherchant à se dissocier de la paroi externe.

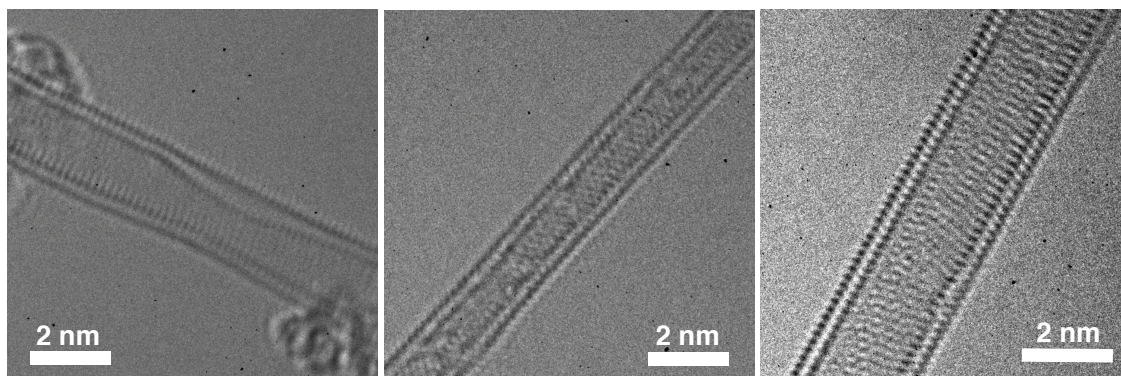


FIGURE 4.10 – Images haute résolution de DWNTs présentant un tube interne endommagé s'écarter du tube externe.

Dans la section qui suit, nous nous intéresserons, grâce à une relaxation de type Monte Carlo, au comportement de DWNTs de configuration structurale interdite quand on relâche l'ensemble des degrés de liberté du système. Pour ce faire, nous nous placerons à température finie pour se rapprocher au maximum de la réalité.

### 4.3 Relaxation structurale des DWNTs à T finie

#### 4.3.1 Démarche

Pour déterminer le minimum d'énergie totale d'un DWNT, on augmente le nombre de degrés de liberté des positions atomiques en passant de deux à trois degrés de liberté, avec une nouvelle

composante perpendiculaire à l'axe du DWNT. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la relaxation structurale de DWNTs à l'aide de simulations Monte Carlo. Cette méthode de calcul permet de relaxer des structures à températures finies, différentes de 0 K. Nous avons choisi plusieurs températures en partant dans un premier temps de  $T = 1000$  K correspondant à une valeur proche de la température de synthèse par la méthode CVD des nanotubes de carbone. Quand on augmente la température, le système atteint plus rapidement un état énergétique stable mais une trop grande température peut détruire le système en lui fournissant une trop grande énergie. L'objectif de ce calcul est de montrer que les DWNTs dont la configuration structurale n'est pas observée expérimentalement doivent modifier leur structure pour atteindre un état d'énergie stabilisé.

Il est important de préciser à ce stade la difficulté de reproduire les conditions expérimentales pour de tels systèmes à l'échelle atomique. Deux points essentiels doivent être pris en compte. Tout d'abord, les simulations Monte Carlo introduisent un terme de van der Waals à longue portée ( $\approx 20$  Å), ce qui implique de lourds calculs si l'on veut se rapprocher au maximum de la situation réelle. En pratique, nous considérerons des DWNTs comprenant environ mille atomes. D'autre part, nous nous sommes posés la question de savoir quelles conditions aux limites périodiques nous devons utiliser pour ce genre de système. Généralement, pour simuler un système infini, on considère une taille de système donné avec des conditions aux limites périodiques afin d'éviter d'être en présence d'atomes sous-coordonnés appelés liaisons pendantes. Ceci est possible dans notre étude dans le cas de systèmes commensurables qui s'avèrent être des situations idéales. En revanche, dès lors que l'on va considérer des systèmes pouvant être observés expérimentalement, il devient compliqué de trouver ces conditions aux limites périodiques. C'est pourquoi nous allons traiter des systèmes avec des conditions dites ouvertes (sans conditions aux limites périodiques).

Pour rappel, de nombreux DWNTs que nous observons expérimentalement présentent une paroi interne endommagée sans aucune modification structurale du tube externe. Ainsi, à travers différents exemples de DWNTs simulés par la méthode Monte Carlo, nous avons distingué deux approches : soit les positions atomiques du tube externe sont fixées, soit elles ne le sont pas, en prenant en compte que le tube interne n'est pas contraint pour pouvoir observer son évolution structurale. L'objectif ici est de découpler les effets d'interaction interparoi mais aussi, dans un cas, de bloquer les atomes de la paroi externe afin que les temps de simulation soient plus abordables.

Le but de cette étude de relaxation est d'atteindre le minimum global en énergie du système considéré afin de mettre en évidence les divergences structurales quand on relaxe un DWNT de configuration structurale non observée. On présume à ce moment que les DWNTs présentant un faible écart d'hélicité vont trouver une position d'équilibre stable énergétiquement alors que les DWNTs avec un écart d'hélicité supérieur à  $25^\circ$  ou égal à  $0^\circ$  ne parviennent jamais à un état de stabilité énergétique.

### 4.3.2 Cas non observés

Les DWNTs que nous relaxons dans cette partie n'ont pas été observés. Les tubes internes et externes que nous avons choisis sont de type armchair ou zigzag correspondant aux configurations structurales les plus simples à traiter par le calcul. Pour bien mettre en évidence les effets d'interaction entre les parois des DWNTs étudiés, nous avons choisi trois DWNTs caractérisés



par différentes distances interparoi. Nous donnons dans cette partie un rapport des résultats de simulation pour les discuter dans la section suivante.

#### 4.3.2.1 Premier cas : DWNT (5,5)@(10,10)

Le premier DWNT étudié par la simulation Monte Carlo a été le DWNT (5,5)@(10,10) dont la différence d'hélicité est nulle car il s'agit de la combinaison de deux SWNTs de type armchair. La distance interparoi est dans ce cas égale à 3,37 Å. La figure 4.11 présente la configuration initiale et les configurations finales pour des températures de 1000 K, 1500 K et 2000 K. Ces valeurs ont été choisies arbitrairement pour mettre en évidence les effets de températures lors des calculs de relaxation. Pour toutes les relaxations, le tube externe est considéré comme mobile avec un de ses bords fixe. Pour une température de 2000 K, nous exposerons en plus le cas où le tube externe est totalement fixe (figure 4.11 (e)).

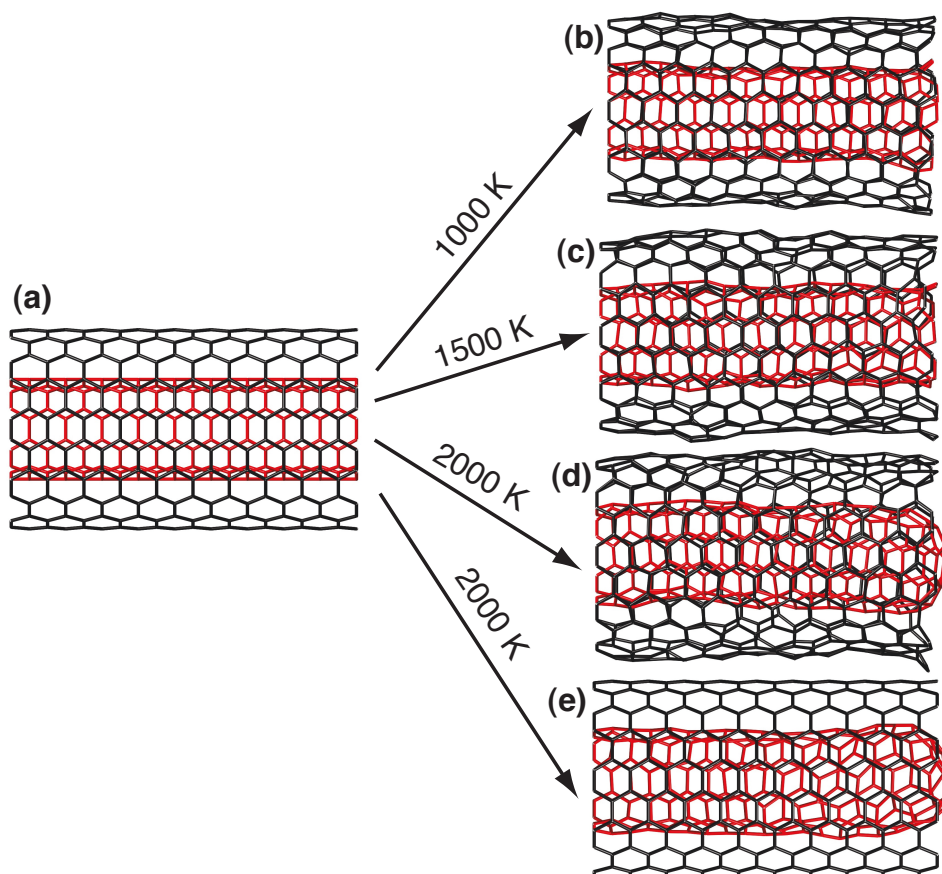


FIGURE 4.11 – (a) Simulation Monte Carlo du DWNT (5,5)@(10,10). La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en maintenant les atomes d'une extrémité du tube interne et externe fixés et avec plusieurs conditions de températures : (b) 1000 K, (c) 1500 K, (d) 2000 K. (e) Relaxation structurale à 2000 K en fixant les positions atomiques du tube externe.

On remarque que pour des températures inférieures à 2000 K, les positions atomiques du tube interne et du tube externe varient sans grande modification par rapport à l'état initial du



DWNT. En revanche, quand la température atteint 2000 K, le tube interne se ferme en formant une calotte et ce, quelle que soit la contrainte imposée au tube externe (figure 4.11 ((d) et (e)), ce qui semble logique quand on compare cette étude en température avec celle réalisée sur un SWNT à la figure 2.22 du chapitre 2.

Pour comprendre ces variations dans la structure avec la température, nous avons analysé l'évolution de l'énergie de cohésion pour le DWNT (5,5)@(10,10) en fonction des pas Monte Carlo pour les trois températures mentionnées quand le tube extérieur n'est pas totalement fixé (voir figure 4.12). Nous rappelons ici qu'un pas Monte Carlo correspond à un nombre d'essais de déplacement égal au nombre d'atomes du système. Pour les températures de 1000 K et 1500 K (figure 4.12 (a) et (b)), l'énergie ne varie pas ce qui permet de dire que le calcul a convergé. Les fluctuations observées peuvent être comparé au terme  $k_B T$  ( $\approx 1/40$  eV). En revanche, on observe une variation brutale de l'énergie que l'on peut associer à une transition vers un autre état (figure 4.12 (c)). Ce nouvel équilibre se manifeste par la fermeture du tube interne, comme on peut le voir à la figure 4.11 (d). Même si la température de synthèse par CD des DWNTs est située autour de 1000 K, il est important de souligner que dans le cas présent, il ne s'agit pas de reproduire des conditions de croissance mais de franchir des barrières énergétiques pour déterminer l'état d'équilibre de notre système. Nous considérerons donc, dans la suite des calculs, des températures supérieures à 2000 K en prenant des exemples de DWNTs caractérisés par des distances interparoi plus faibles, afin d'accentuer les effets d'interaction entre le tube interne et externe.

#### 4.3.2.2 Deuxième cas : DWNT (10,0)@(18,0)

Le deuxième DWNT étudié est caractérisé par les indices chiraux (10,0)@(18,0). Comme précédemment, la différence d'hélicité est nulle car il s'agit d'une combinaison de deux SWNTs de type zigzag. La distance interparoi, égale à 3,11 Å est plus courte que dans le cas précédent. Les figures 4.13, 4.14, 4.15 et 4.17 présentent à chaque fois la configuration initiale et les configurations finales pour des températures de 2500 K, 3000 K, 3500 K et 4500K respectivement. Nous avons directement commencé les calculs à une température de 2500 K car dans le cas précédent, la variation des positions atomiques du tube interne et externe pour une température inférieure n'était pas significative. À chacune des températures pour lesquelles on effectue une relaxation Monte Carlo, on distingue deux conditions sur le tube externe. Soit celui-ci est fixe soit il est considéré comme mobile, sans contraintes particulières. Ainsi pour chaque cas de température, nous aurons deux configurations différentes à traiter.

La figure 4.13 présente le cas d'une relaxation du DWNT (10,0)@(18,0) pour une température de 2500 K. La figure 4.13 (a) correspond à l'état initial qui après relaxation va adopter ses nouvelles positions atomiques suivant les contraintes que l'on impose au système. Dans le premier cas (figure 4.13 (b)), où les positions atomiques du tube externe sont fixes, le tube interne se ferme en calotte à ses deux extrémités et tend à se déplacer selon son axe principal. De façon très intéressante, on remarque que l'empilement initial de type AA visible face avant sur la figure 4.13 (a) a été modifié en empilement de type AB. Ceci est la signature d'une déstabilisation des configurations de type AA vers des empilements de type AB, suggérées comme étant plus stables d'après nos précédentes analyses. Dans le cas où les deux tubes n'ont aucune contrainte (figure 4.13 (c)), le tube interne ne se ferme plus mais tend à se dissocier du tube externe en se déplaçant de manière plus prononcée que dans le cas où le tube externe est fixe. En effet, cette fois-ci, le tube interne s'est déplacé selon l'axe du DWNT d'une distance équivalente à un

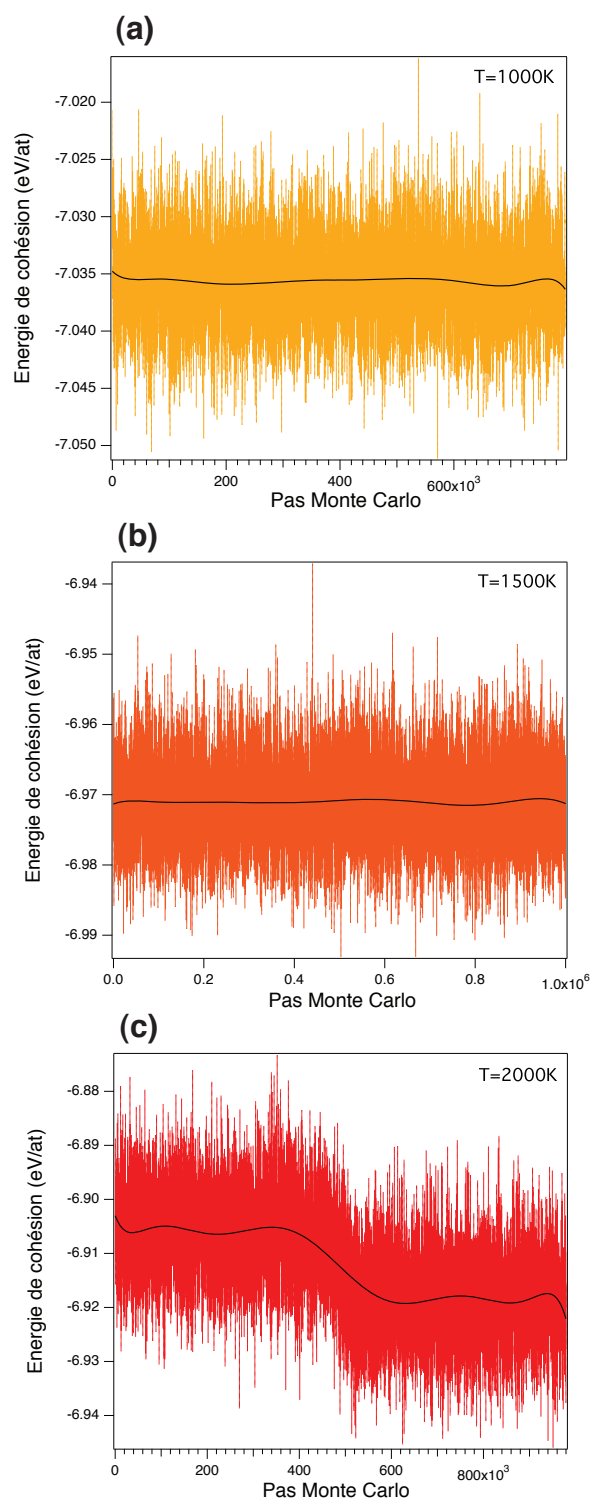


FIGURE 4.12 – Évolution de l'énergie de cohésion du DWNT (5,5)@(10,10) en fonction du pas Monte Carlo pour des températures de (a) 1000 K, (b) 1500 K et (c) 2000K. Les différents exemples ont été présentés quand le tube interne n'est fixé qu'à une seule de ses extrémités et en ne fixant que les bords extérieurs du tube externe.

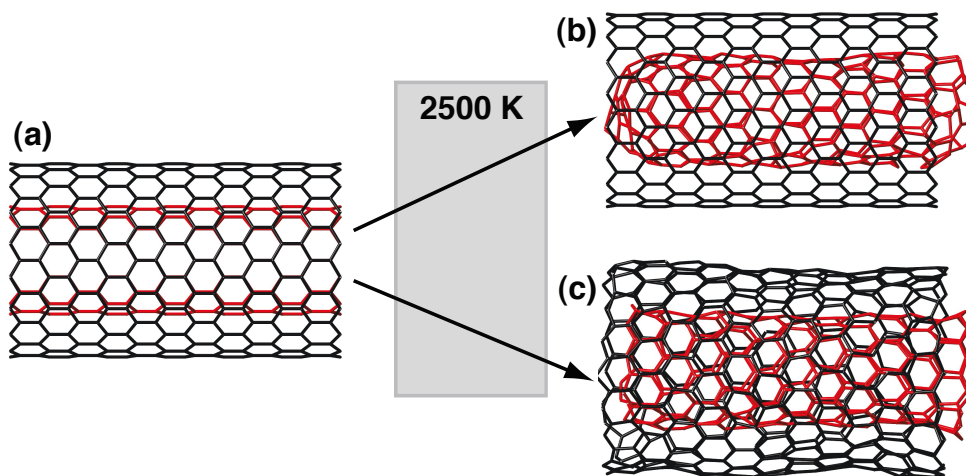


FIGURE 4.13 – (a) Simulation du DWNT (10,0)@(18,0). La structure est relaxée à l’aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 2500 K avec deux conditions distinctes sur les positions atomiques du tube externe : (b) le tube externe présente des positions atomiques fixes ou (c) aucune position atomique n’est contrainte par le calcul.

hexagone d’atomes de carbone, ce qui est une nouvelle signature de l’instabilité structurale que nous venons de souligner.

La figure 4.14 présente le cas d’une relaxation du DWNT (10,0)@(18,0) pour une température de 3000 K. La figure 4.14 (a) correspond à l’état initial qui après relaxation va adopter ses nouvelles positions atomiques suivant les contraintes imposées au système. Dans le premier cas (figure 4.14 (b)), où les positions atomiques du tube externe sont fixes, le tube interne se ferme en calotte à ses deux extrémités et tend à se déplacer selon son axe principal pour sortir du tube externe. Dans le cas où les deux tubes n’ont aucune contrainte (figure 4.14 (c)), le tube interne se ferme en calotte à ses deux extrémités et se dissocie encore plus du tube externe, seule la moitié du tube interne restant dans la cavité du tube externe.

La figure 4.15 présente le cas d’une relaxation du DWNT (10,0)@(18,0) pour une température de 3500 K. La figure 4.15 (a) correspond à l’état initial qui après relaxation va adopter ses nouvelles positions atomiques suivant les contraintes imposées au système. Dans le premier cas, lorsqu’on fixe les positions atomiques du tube externe (figure 4.15 (b)), le tube interne se ferme à ses deux extrémités et tend à se déplacer selon son axe principal pour sortir du tube externe. Un point nouveau et très intéressant est que le diamètre du tube interne a diminué d’environ 1 Å à cause des effets de distance entre les parois du DWNT et que son hélicité s’est légèrement modifiée sur ses bords, du fait de la présence d’atomes assemblés en pentagones pour former la calotte. À ce stade, on ne peut pas prétendre que notre système tend vers une configuration structurale observée expérimentalement. En effet, à la température où nous travaillons, le système possède de nombreux défauts structuraux qui rendent difficiles les mesures d’hélicité. Toutefois, la diminution du diamètre et le changement de chiralité semblent aller dans ce sens. Dans le cas où les deux tubes n’ont aucune contrainte (figure 4.15 (c)), le tube interne se ferme en calotte à ses deux extrémités et se dissocie encore plus du tube externe, moins de la moitié du tube interne étant comprise dans le tube externe. De plus, le tube externe se ferme en calotte à une de ses extrémités.

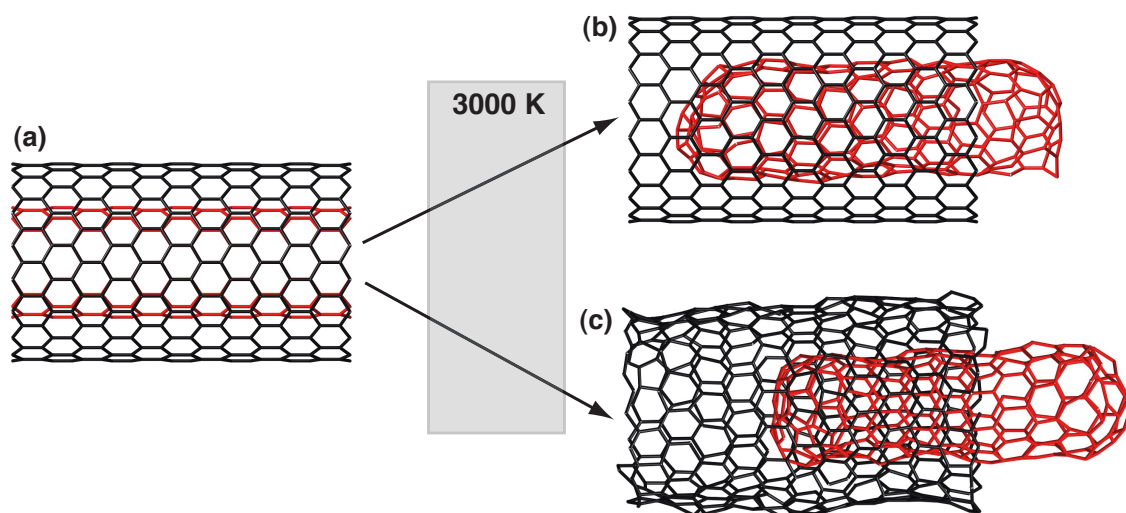


FIGURE 4.14 – (a) Simulation du DWNT (10,0)@(18,0). La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 3000 K avec deux conditions distinctes sur les positions atomiques du tube externe : (b) le tube externe présente des positions atomiques fixes ou (c) aucune position atomique n'est contrainte par le calcul.

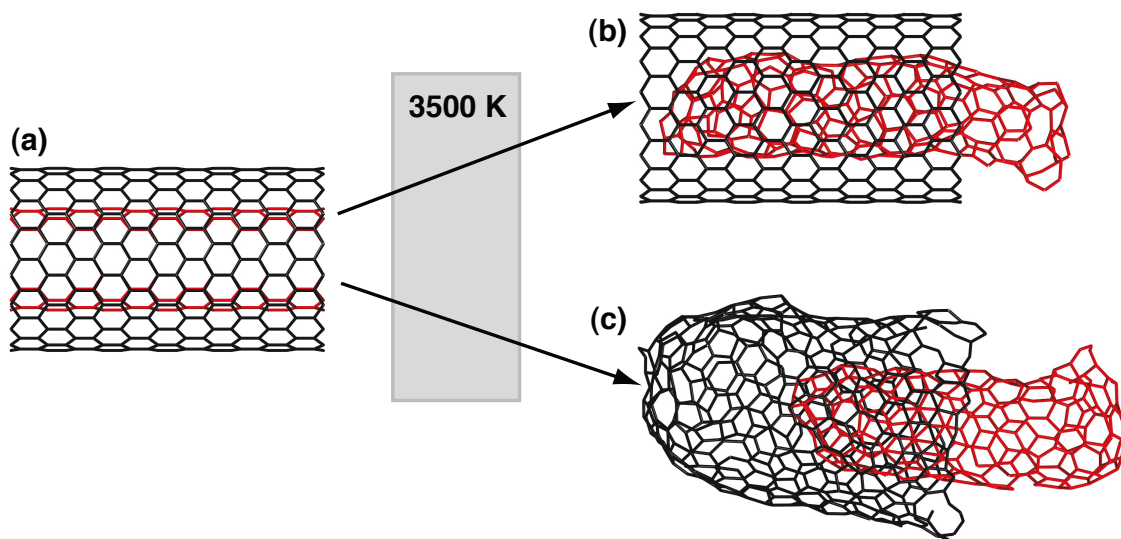


FIGURE 4.15 – (a) Simulation du DWNT (10,0)@(18,0). La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 3500 K avec deux conditions distinctes sur les positions atomiques du tube externe : (b) le tube externe présente des positions atomiques fixes ou (c) aucune position atomique n'est contrainte par le calcul.

Dans les différents cas de températures présentés, nous pouvons noter quatre remarques importantes sur la structure des systèmes étudiés : le tube interne se dissocie du tube externe, le diamètre du tube interne diminue, la chiralité du tube interne change, la déformation du système vers des empilements de type AB. Ainsi, nous concluons que le tube interne n'est pas stable énergétiquement et que cela est peut-être dû à un effet d'interaction entre le tube interne et externe. On se demande alors comment intervient dans nos calculs le choix des conditions aux limites. En effet, comme cette situation, bien que pertinente concernant les effets de l'interaction entre les parois du DWNT, n'est pas réaliste, nous avons décidé de bloquer les atomes aux bords du tube. L'idée était de voir si on pouvait retrouver la situation observée expérimentale où le tube interne se déforme sans pour autant se désolidariser du tube externe.

La figure 4.16 montre deux simulations Monte Carlo du DWNT (10,0)@(18,0) pour des températures de 3000 K et 3500 K avec les atomes de bords du tube interne et externe fixés. À chaque température, on distingue le cas où le tube externe est totalement fixe et le cas où ce dernier est seulement fixe sur ses extrémités.

Dans tous les cas présentés dans la figure 4.16, le tube interne n'a pas modifié fortement ses positions atomiques. En effet, quelque soit la température, on ne voit pas d'évolution du système. Ceci est dû au fait que les nouvelles conditions aux limites imposées sont trop contraignantes compte tenu de la taille du système. Ce dernier reste ainsi figé dans un état instable. Cette approche n'est donc pas convaincante. Pour se persuader qu'il ne s'agit pas d'un effet de température, nous avons augmenté la température imposée dans la simulation Monte Carlo.

La figure 4.17 présente le cas d'une relaxation du DWNT (10,0)@(18,0) pour une température de 4500 K. La figure 4.17 (a) correspond à l'état initial du système sans relaxation. En imposant encore au tube interne de garder ses atomes de bord fixes durant la relaxation structurale du DWNT, on remarque que le tube externe perd littéralement sa structure, le maillage hexagonal étant totalement détruit. Comme ce comportement est radicalement différent des cas étudiés précédemment, on attribue cette déstructuration au fait que la température imposée est trop élevée. Ainsi nous avons décidé de ne travailler qu'à des températures inférieures à 4000 K.

Il est intéressant de noter que le DWNT (10,0)@(18,0) que nous avons choisi est équivalent à celui considéré par J.-C. Charlier et al. [188]. Toutefois ses conditions sont différentes : les bords d'un côté des tubes internes et externes sont considérés comme fixes et les bords de l'autre côté comme libres. Le tube interne ne peut donc pas se désolidariser du tube externe et se fermer comme nous l'avons montré précédemment.

#### 4.3.2.3 Troisième cas : DWNT (12,0)@(18,0)

Nous étudions maintenant le cas d'une relaxation du DWNT (12,0)@(18,0) pour différentes températures. Comme la distance interparoi est égale à 2,76 Å, on s'attend à observer des effets de contraintes plus importants après relaxation du système. Nous ne distinguerons que deux cas, soit le tube externe est fixe soit il est mobile, sans aucune condition sur le tube interne.

La figure 4.18 présente le cas d'une relaxation du DWNT (12,0)@(18,0) pour une température de 2500 K. Dans le premier cas (figure 4.18 (b)), le tube externe est entièrement fixe contrairement au tube interne auquel on n'impose aucune contrainte. On observe alors que le tube interne se referme à ses deux extrémités sous forme de calotte et se déplace le long de l'axe principal du DWNT, avec plus de la moitié du tube interne désolidarisée du tube externe. De plus, le

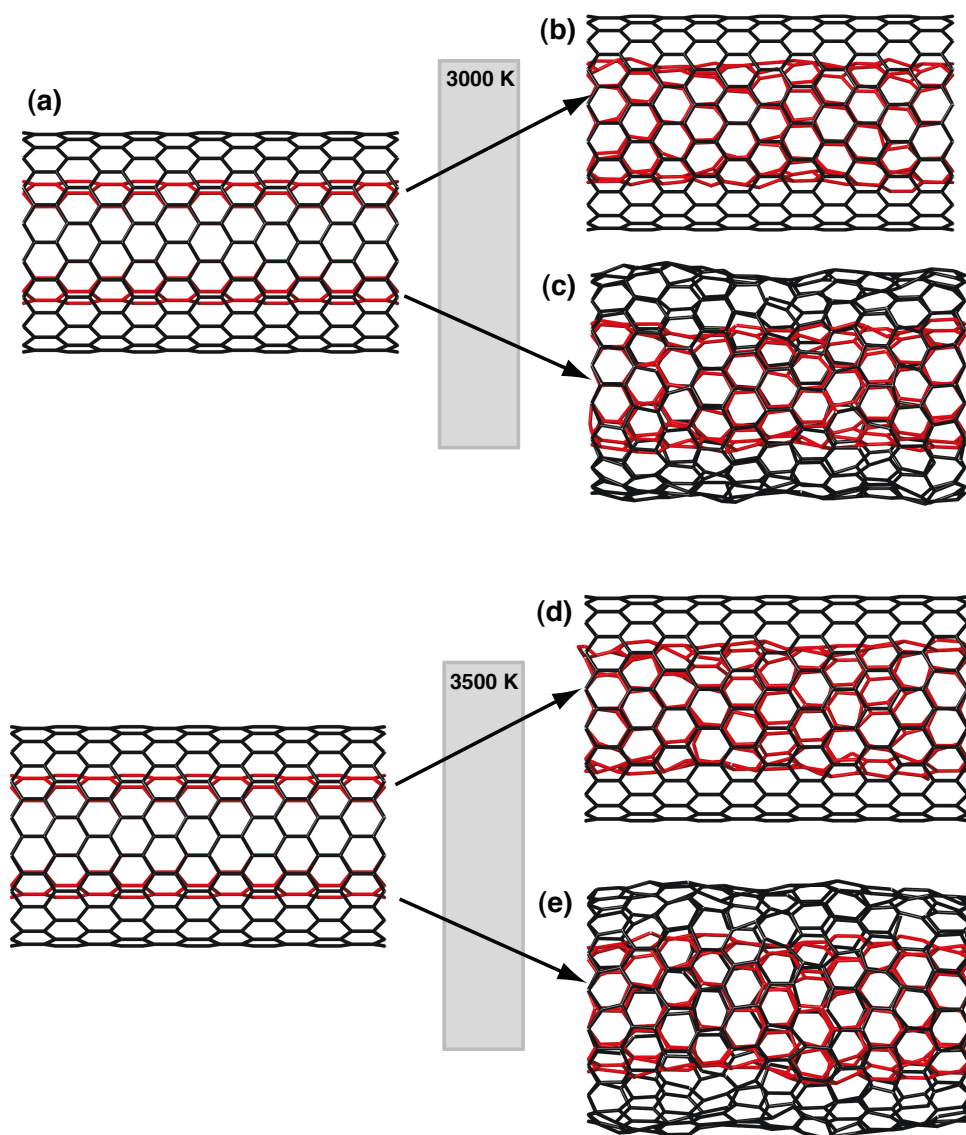


FIGURE 4.16 – (a) Simulation du DWNT  $(10,0)@(18,0)$ . La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 3000 K et en maintenant les atomes de bords du tube interne et externe fixes. Dans ce cas soit (b) le tube externe est entièrement fixe, soit (c) le tube externe est mobile. La structure est relaxée à l'aide d'une simulation Monte Carlo en imposant une température de 3500 K et en maintenant les atomes de bords du tube interne et externe fixes. Dans ce cas soit (d) le tube externe est entièrement fixe, soit (e) le tube externe est mobile.



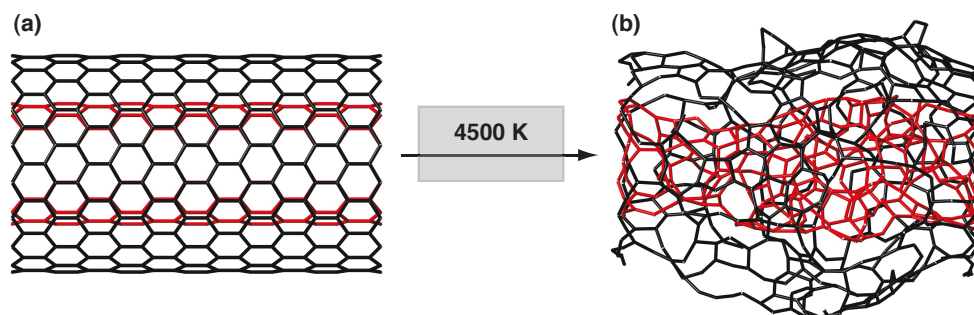


FIGURE 4.17 – (a) Simulation du DWNT  $(10,0)@(18,0)$ . (b) La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 4500 K et en bloquant les positions des atomes aux bords du tube interne.

diamètre de la partie du tube interne située à l'intérieur du tube externe diminue de 2 Å, du fait d'une distance interparoi initialement plus resserrée que pour le DWNT  $(10,0)@(18,0)$ . Quand on relâche les contraintes imposées aux positions atomiques du tube externe (figure 4.18 (c)), le tube externe conserve globalement sa structure alors que le tube interne est complètement dissocié du tube externe et refermé à ses extrémités. De plus, son hélicité a légèrement changé, rendant non nul l'écart d'hélicité.

Les figures 4.18 (d) et (e) présentent les cas d'une relaxation du DWNT  $(12,0)@(18,0)$  pour une température de 3000 K. Comme précédemment, la figure 4.18 (d) traite le cas d'une relaxation où le tube externe est entièrement fixe contrairement au tube interne. On observe alors que le tube interne se referme à ses deux extrémités sous forme de calotte et se déplace le long de l'axe principal du DWNT en diminuant son diamètre. Quand on relâche les contraintes imposées aux positions atomiques du tube externe (figure 4.18 (e)), le tube externe se déforme légèrement plus que pour une température de 2500 K alors que le tube interne tend à se dissocier du tube externe et à se refermer à ses extrémités. Dans les deux cas, aucune modification d'hélicité du tube interne ne peut être quantifiée.

Enfin, la figure 4.18 présente le cas d'une relaxation du DWNT  $(12,0)@(18,0)$  pour une température de 3500 K. Comme dans les deux cas de température précédents, la figure 4.18 (f) qui traite le cas d'une relaxation où le tube externe est entièrement fixe, le tube interne se referme à ses deux extrémités sous forme de calotte et se déplace le long de l'axe principal du DWNT. De plus, le diamètre du tube interne a diminué d'environ 3 Å et son hélicité a augmenté de façon drastique en se rapprochant d'une configuration proche armchair. Quand on relâche les contraintes imposées aux positions atomiques du tube externe (figure 4.18 (e)), ce dernier se referme sous forme de calotte à une de ses extrémité alors que le tube interne tend à se dissocier du tube externe et à se refermer à ses extrémités.

### 4.3.3 Discussion

Les trois exemples de DWNTs de configuration structurale interdite que nous avons présentés se différencient par leur distance interparoi. Les DWNTs  $(5,5)@(10,10)$ ,  $(10,0)@(18,0)$  et  $(12,0)@(18,0)$  possèdent des distances interparoi égales à 3,37 Å, 3,11 Å et 2,76 Å respectivement.



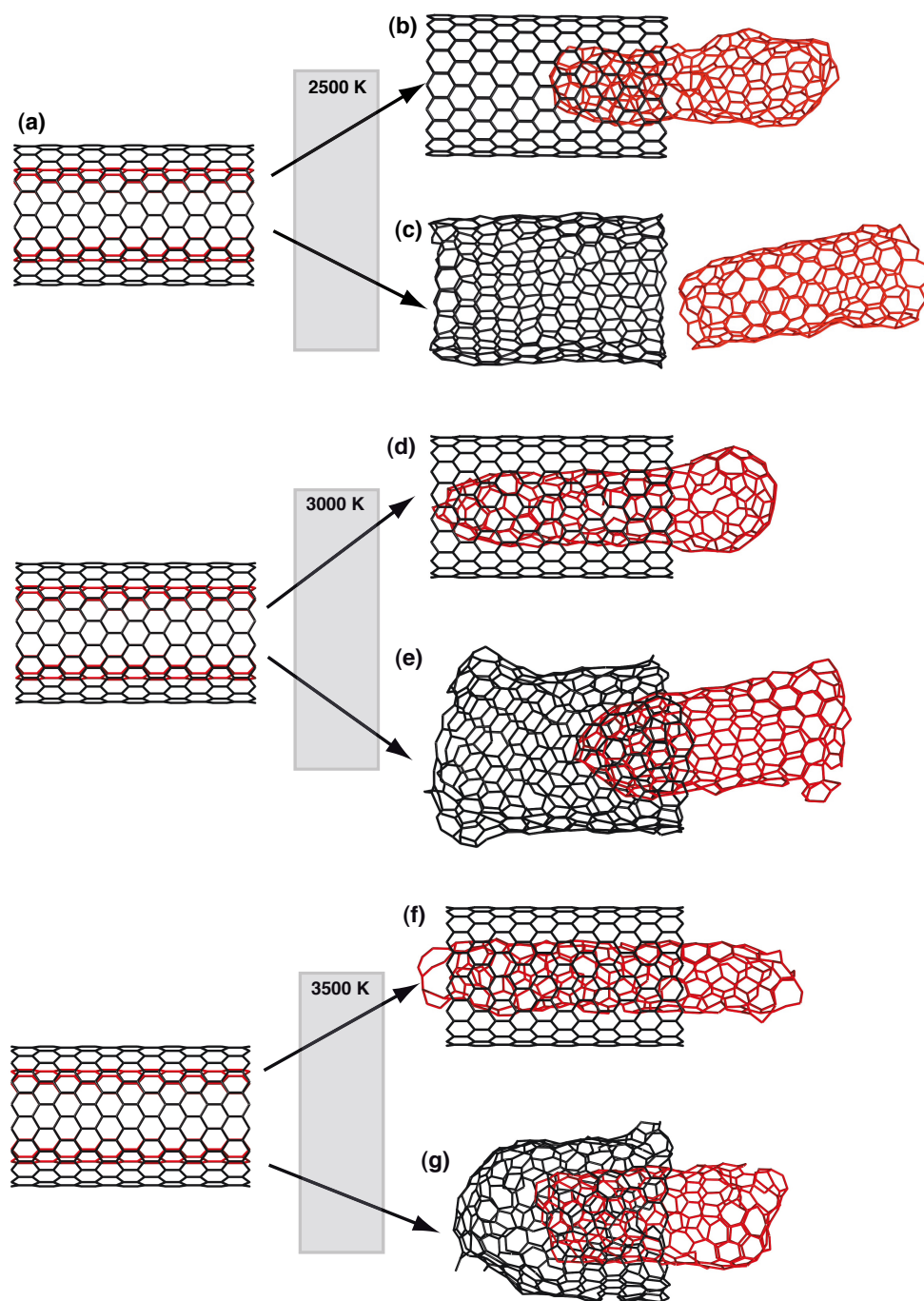


FIGURE 4.18 – (a) Simulation du DWNT (12,0)@(18,0). La structure est relaxée à l'aide de simulations Monte Carlo en imposant une température de 2500 K avec deux conditions sur les positions atomiques : (b) seul le tube externe est fixe et (c) aucun des atomes du tube interne ou externe n'est fixe. La structure est ensuite relaxée en imposant une température de 3000 K avec deux conditions sur les positions atomiques : (d) seul le tube externe est fixe et (e) aucun des atomes du tube interne ou externe n'est fixe. Enfin la température imposée est de 3500 K avec deux conditions sur les positions atomiques : (f) seul le tube externe est fixe et (g) aucun des atomes du tube interne ou externe n'est fixe

Ce choix judicieux de distance nous a permis de tirer des conclusions fortes. Dans le premier cas, les températures imposées sont inférieures ou égales à 2000 K et les atomes appartenant à une des extrémités du tube interne et du tube externe sont fixes. Après relaxation pour des températures de 1000 K et 1500 K, aucun changement n'est visible dans les configurations du tube interne et externe. Cependant dès que la température atteint 2000 K, le tube interne se referme en forme de calotte à une de ses extrémités comme dans le cas d'un SWNT. L'hélicité du tube à cette extrémité est alors légèrement modifiée.

Dans le cas du DWNT (10,0)@(18,0), en revanche, nous avons augmenté la température et les atomes du tube interne et externe sont maintenant plus rapprochés avec une distance interparoi de 3,11 Å. Nous nous attendons donc à un couplage plus important entre les parois du tube interne et externe. S'il n'est pas contraint à ses bords, le tube interne va modifier sa structure en adoptant d'autres hélicités et en se refermant à ses extrémités et ce pour toutes les températures que nous avons choisies. En effet, après relaxation le tube interne tend à se dissocier du tube externe en effectuant une translation dans la direction de l'axe du tube. On remarque aussi que plus la température est élevée, moins le tube interne et externe peuvent cohabiter. Une première remarque est de constater qu'à part pour une température imposée de 3500 K avec des conditions libres aux bords, la forme et l'hélicité du tube externe restent globalement inchangées. En revanche, quand on maintient les bords du tube interne et externe fixés, aucun changement notable de la structure n'a été observé.

Dans le cas du DWNT (12,0)@(18,0), la distance interparoi, égale à 2,76 Å, est encore plus faible que dans le cas précédent. Cet exemple, qui ne peut être considéré comme réaliste, sert essentiellement à comprendre le comportement d'un DWNT quand l'interaction entre son tube interne et externe est importante. Les résultats obtenus après relaxation appuient et renforcent les remarques faites sur le cas précédent. Dans tous les cas représentés, l'hélicité du tube interne est modifiée et pour la condition où le tube externe est totalement fixe, le tube interne va même diminuer son diamètre pour adopter une position d'équilibre plus stable. Par exemple, on observe dans le cas d'une température imposée de 2500 K une dissociation complète du tube interne et du tube externe et un changement d'hélicité impliquant un écart d'hélicité non nul entre le tube interne et externe. De même quand on relaxe ce DWNT pour une température de 3500 K et en fixant tous les atomes du tube externe, l'hélicité du tube interne est complètement modifiée, passant d'une hélicité nulle à une hélicité proche armchair. Comme le tube interne présente après relaxation une structure rectiligne avec une hélicité bien définie et qu'il est recouvert par l'intégralité du tube externe, on déduit que le système a atteint un état d'équilibre en énergie.

Les différentes remarques après relaxation, que nous avons faites sur la structure des DWNTs de configuration interdite de type  $\Delta\theta = 0^\circ$ , révèlent clairement la signature d'un couplage interparoi qui a pour rôle de modifier la structure du tube interne, les modifications structurales du tube externe n'étant vraiment appréciables que pour des hautes températures supérieures à 3000 K. Même si les températures imposées dans nos calculs ne sont pas réalistes d'un point de vue expérimental, il est important de rappeler ici qu'une température est équivalente à une énergie apportée au système. Pour voir une évolution structurale du système dans des temps de calculs raisonnables, nous avons d'une part travaillé à de hautes températures pour atteindre plus rapidement un état d'énergie plus stable et d'autre part nous avons diminué la distance interparoi pour exacerber les effets d'interaction. Les différents calculs de relaxation Monte Carlo nous ont ainsi permis de savoir que les DWNTs de configuration interdite caractérisés par un écart d'hélicité nul ne possèdent pas de structure stable. De plus, dans les différents exemples de calculs, seul le tube interne présente de réels changements de sa structure. En effet, pour

que le système atteigne un état d'énergie plus stable, le tube interne a évolué dans le sens à diminuer son diamètre. Cette remarque est directement reliée aux observations expérimentales de DWNTs présentant leurs tubes internes endommagés dont la paroi tend à s'éloigner du tube externe. De plus, la deuxième évolution structurale du tube interne est d'augmenter son hélicité. Comme l'écart d'hélicité devient non nul, cette observation permet de conclure qu'un DWNT de configuration interdite, caractérisé par un écart d'hélicité nul, change sa structure pour adopter une configuration structurale favorisée. Cette dernière conclusion est donc cohérente avec la statistique sur les configurations structurales des DWNTs observés par METHR présentée au chapitre 3.

Pour aller plus loin, des calculs de relaxation de type Monte Carlo ont été soumis pour observer l'évolution structurale de DWNTs dont la configuration en écart d'hélicité est favorisée. Comme le nombre d'atomes nécessaires à ces calculs est de l'ordre de  $10^4$  atomes, soit un ordre de grandeur supérieur aux DWNTs de configuration interdite, le temps de calcul pour relaxer ces DWNTs est prohibitif. Ainsi, les conclusions relatives à une quelconque modification de structure de DWNTs de configuration structurale privilégiée ne peuvent être faites avant la fin des travaux de thèse. Toutefois, à l'heure actuelle, et après 15000 pas Monte Carlo, ces configurations restent stables.

## Chapitre 5

# Analyse des nanotubes triés par MET et absorption optique

Les nanotubes présents dans nos échantillons présentent une variation assez large de leur diamètre et de leur hélicité, comme nous avons pu le remarquer à travers l'analyse détaillée dans le chapitre 3. Cette étude faite directement sur les échantillons non triés de DWNTs nous a permis de savoir que certaines configurations structurales de DWNTs étaient favorisées et d'autres interdites. Nous avons cherché dans un premier temps à séparer les nanotubes présents dans nos échantillons par diamètre et caractère électronique pour disposer de populations de tubes bien identifiés et en étudier à plus long terme les propriétés spectroscopiques, optiques et transport. Afin d'obtenir ces populations, nous avons mis en oeuvre la technique de tri DGU adaptée au cas des DWNTs, que nous détaillerons dans ce début de chapitre. Pour caractériser ces populations de DWNTs différenciées par nombre de parois, diamètre et nature électronique, nous avons opté pour deux approches différentes mais corrélées. Grâce à la méthode détermination structurale exposée au chapitre 3, le MET a permis d'identifier par diamètre et nature électronique les DWNTs triés. D'autre part, afin de caractériser plus efficacement nos échantillons triés, nous avons choisi de corréler la technique de microscopie à l'absorption optique. Communément utilisée par la communauté scientifique, cette technique servira dans un premier temps à comparer nos résultats avec ceux de la littérature. L'objectif plus large que nous discuterons dans ce chapitre est d'étudier les propriétés d'absorption optique de populations définies de tubes. Compte-tenu de la durée de la thèse et du temps que prennent les différentes étapes du tri DGU et la double caractérisation des populations triées, ce deuxième objectif n'a pu être qu'effleuré mais suffisamment pour montrer son potentiel.

### 5.1 Introduction

La méthode de tri DGU, fondée sur la mise en place d'un gradient de densité, permet de trier les nanotubes de deux manières différentes : le diamètre et le caractère électronique (semi-conducteur ou métallique). Dans un premier temps, nous expliquerons les protocoles spécifiques à chacune de ces méthodes. Sur cette base, nous avons mis en place trois séquences de tri différentes. La première a consisté à séparer les nanotubes de l'échantillon brut par nombre de parois pour séparer ainsi les SWNTs et les nanotubes multiparois des DWNTs. La deuxième séquence de tri chimique utilise la même méthode de séparation en nombre de parois que l'on réitère pour avoir une forte concentration de DWNTs avec une faible distribution en diamètre. Enfin, la troisième

séquence consiste à reproduire la deuxième séquence de tri et d'effectuer un tri supplémentaire en nature électronique pour obtenir un taux plus important de DWNTs semi-conducteurs. La figure 5.1 présente les schémas associés aux différentes séquences de tri que nous avons effectuées.

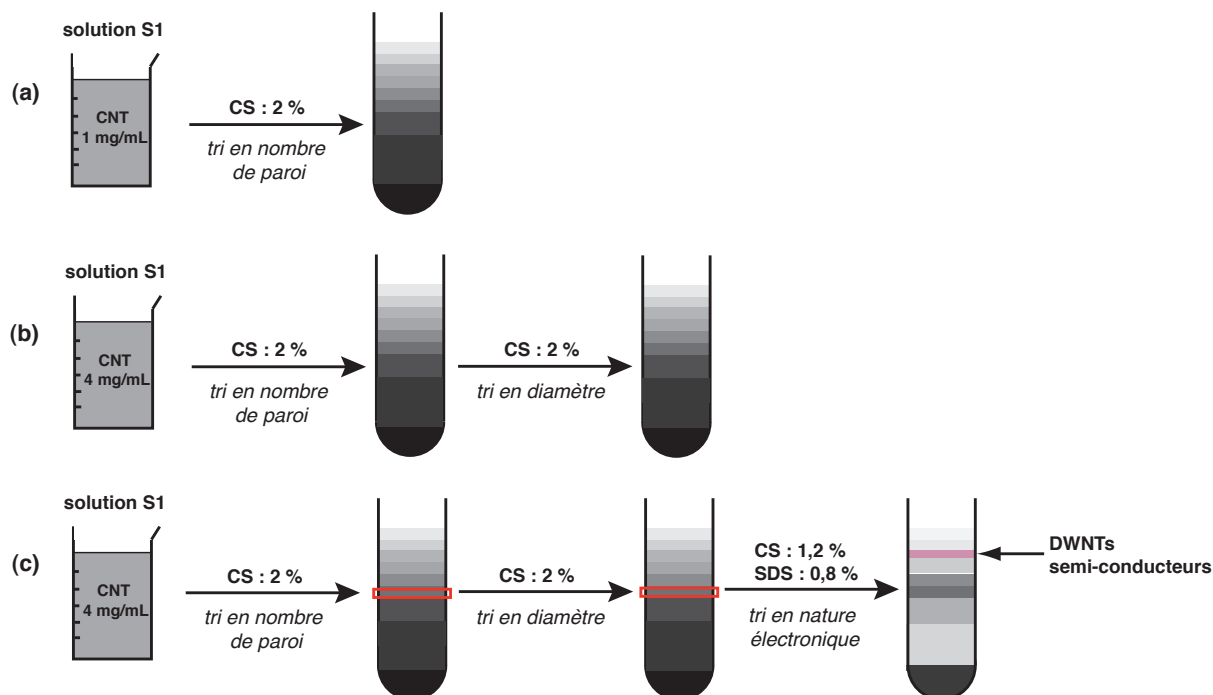


FIGURE 5.1 – (a) Schéma de la première séquence de tri en nombre de parois. (b) Schéma de la seconde séquence de tri en diamètre des DWNTs. (c) Schéma de la troisième séquence de tri en nature électronique. Les surfactants utilisés lors des différents tris sont le cholrate de sodium (CS) et le sodium dodecyl sulfate (SDS). Les pourcentages indiqués correspondent à des concentrations massiques.

Pour chacune des séquences, nous avons effectué une double analyse en MET et en absorption optique. La première méthode d'analyse permet d'examiner localement nos échantillons triés et de déduire ainsi les diamètres des DWNTs, leur proportion par rapport aux autres types de population et même leur indexation si l'on travaille en haute résolution. L'analyse en absorption optique permet quant à elle, d'obtenir une information sur les transitions optiques de tous les nanotubes présents dans l'échantillon trié. Pour les deux premières séquences de tri, le MET permet d'obtenir une statistique en nombre de parois et diamètre spécifique à chacune des couches prélevées après centrifugation. Pour la troisième séquence de tri, nous avons utilisé le microscope haute résolution Jeol ARM 200F pour déterminer l'indexation des nanotubes et donc leur nature électronique. À chaque fois, les statistiques en diamètre relatives aux différentes couches de tri sont confrontées aux spectres d'absorption de ces couches afin d'interpréter ces derniers.

## 5.2 Protocoles expérimentaux

La première méthode de tri consiste à séparer par nombre de parois et diamètre les nanotubes présents dans l'échantillon brut, composé de 66% de DWNTs et de 19% de SWNTs (voir chapitre

3.2.1). Pour cela, nous avons repris une méthode de tri DGU élaborée par M.S. Arnold et al. [153] pour trier originellement des SWNTs puis réutilisée pour le tri de DWNTs [194, 136, 137]. Romain Fleurier et Yann Battie, anciens post-doctorant de mon laboratoire ont ainsi mis tout un protocole qui nous a été très utile. Nous exposons ici les différentes étapes nécessaires au tri DGU relatif à la séparation en nombre de parois et en diamètre de nos tubes. La différence, légère mais importante, avec la séparation en nature électronique est expliquée à la fin des neuf étapes. La figure 5.2 présente un schéma décrivant en neuf étapes la méthode de tri en nombre de parois et en diamètre. Ces étapes sont les suivantes :

1) On prépare tout d'abord une solution S1 contenant les nanotubes de carbone. Dans un premier temps, les nanotubes de carbone sont dispersés à l'aide d'un doigt à ultrason dans une solution aqueuse avec 2% de cholate de sodium (CS) qui est le surfactant permettant de modifier la tension superficielle des nanotubes. Les nanotubes de carbone provenant de l'échantillon brut sont sous forme de poudre et possèdent une concentration différente dans la solution S1 suivant que l'on réalise un seul tri ou plusieurs tris successifs. En effet, si l'on réalise plusieurs phases de tri en diamètre, la concentration en nanotubes de carbone passe de 1mg/mL à 4mg/mL. Ensuite, le mélange est centrifugé pendant 1h à 35000 rotations par minute (rpm). Le surnageant prélevé à partir de cette solution centrifugée est la solution S1.

2) On élabore ensuite deux solutions S2 et S3. La solution S2 est composée d'eau distillée avec 2% de CS alors que la solution S3 est composée d'iodixanol avec 2% de CS. L'iodixanol possède une masse volumique égale à 1,32 g/cm<sup>3</sup> plus importante que celle de l'eau (1g/cm<sup>3</sup>) et va contribuer à la formation du gradient de densité.

3) On réalise deux mélanges N1 et N2. Le mélange N1 contient 75% de la solution S2 et 25% de la solution S3 alors que le mélange N2 contient 50% de chacune de ces solutions. La solution N1 est donc de concentration plus faible que N2.

4) Dans des tubes à essai, on insère dans l'ordre la solution N1 puis la solution N2 à l'aide d'une seringue. Durant cette étape, l'aiguille est maintenue au fond du tube pour permettre une bonne différenciation des deux phases de densité différente.

5) Pour réaliser un gradient linéaire dans chaque tube à essai rempli, ces derniers effectuent une rotation à 70° relativement lente (moins de 60 rpm) pendant deux minutes. L'angle sous lequel sont tournés les tubes à essai, purement empirique, permet une optimisation du gradient de densité pour la suite des opérations. Cette étape est renouvelée trois fois et on estime alors que le gradient linéaire est en place.

6) Pour chaque tube à essai, on insère à l'aide d'une seringue (en maintenant bien l'aiguille au fond des tubes) assez de solution S3 pour remplir la partie incurvée du tube à essai. Cette étape sert à déplacer le gradient uniquement sur la partie cylindrique du tube à essai.

7) Cette étape sert à introduire judicieusement les nanotubes de carbone pour qu'il soient triés par le gradient de densité déjà formé. Pour cela, on insère au niveau de l'interface entre la solution S3 préalablement ajoutée et le gradient linéaire, 1,8 mL d'une solution composée de 0,825 mL de solution S3 et 0,975 mL de solution S1. Les volumes donnés ici sont valables si on travaille avec 2,5 mL de chaque solution N1 et N2 et pour des tubes à essai pouvant contenir 13,2 mL.

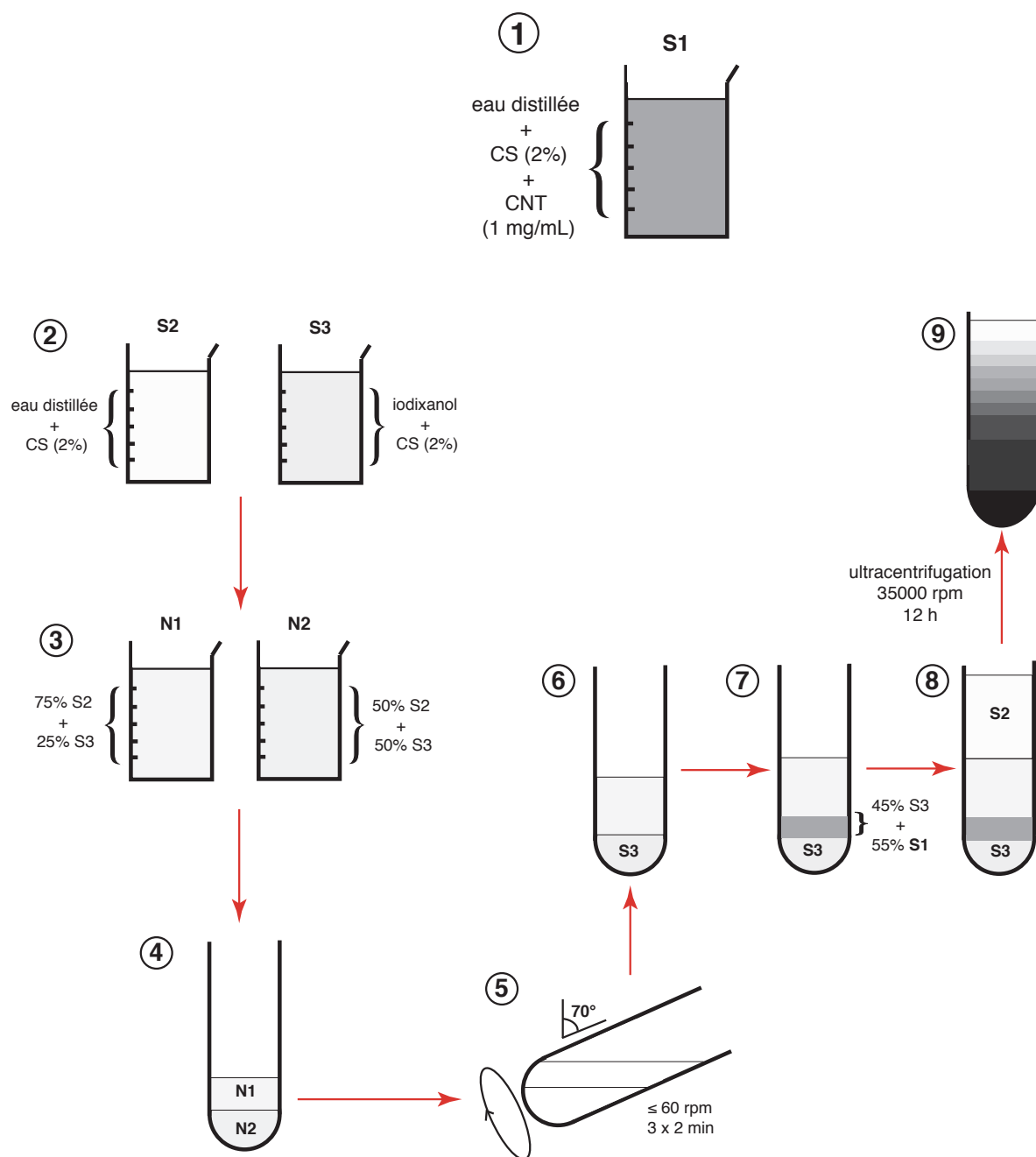


FIGURE 5.2 – Schéma décrivant en neuf étapes la première séquence de tri en nombre de parois.



8) Le haut du gradient est complété par la solution S2 de plus faible densité que tous les mélanges réalisés préalablement. Cette solution doit être introduite jusqu'à atteindre moins d'un centimètre du bord supérieur du tube à essai. Cette étape permet de ne pas laisser d'espace dans les tubes sans modifier le gradient linéaire.

9) Les tubes à essai contenant des mélanges identiques sont placés dans l'ultra-centrifugeuse et effectuent 35000 rotations par minute pendant 12 h. Le nombre de tubes à essai est important car le rotor peut contenir au maximum six tubes à essai.

À la suite de ces neuf étapes, on obtient des tubes à essai contenant les nanotubes répartis selon leur densité. La phase supérieure du tube à essai qui apparaît plus claire que le reste du tube est constituée essentiellement de SWNTs ou de nanotubes multiparois de faibles diamètres. Les autres phases apparaissent de plus en plus sombres au fur et à mesure que l'on atteint les phases inférieures (voir figure 5.1 (a)) et sont constituées de nanotubes de plus grands diamètres avec un nombre de parois plus important. La partie incurvée du tube à essai après ultra-centrifugation contient essentiellement des fagots comprenant un nombre important de nanotubes ou encore des nanotubes multiparois de grands diamètres. Les résultats quantitatifs relatifs aux différentes couches prélevées seront présentés dans les sections suivantes.

La troisième séquence de tri consiste à séparer les nanotubes de carbone par leur nature électronique pour obtenir une majorité de nanotubes semi-conducteurs. Ce type de tri par nature électronique a déjà été réalisé dans la littérature à l'aide de la méthode DGU [136, 154] ou d'autres méthodes utilisant des gels [144, 195]. Par rapport à la première méthode de tri en diamètre, seule la composition de la solution S2 et S3 est modifiée par l'ajout de sodium dodecyl sulfate (SDS), qui est un surfactant permettant de créer des affinités électroniques avec les tubes métalliques de l'échantillon à trier. La proportion de surfactant dans ces solutions est toujours de 2% avec cette fois 0,8% de SDS et 1,2% de CS. Ces proportions de surfactants sont purement empiriques et inspirées directement du travail de R. Fleuriot et al. [136] et Y. Battie et al. [196].

Pour obtenir des spectres d'absorption relatifs à chaque couche de tri, nous avons travaillé avec deux types de support, à savoir les solutions et les films. Pour la première séquence de tri, nous avons directement analysé les couches en solutions par spectroscopie d'absorption. L'analyse optique des deuxième et troisième séquences, nécessitant deux et trois tris successifs respectivement, ne peut être faite qu'avec un minimum de solutions. Pour cela nous avons réalisé des dépôts de ces couches sur lame de verre que l'on appelle plus communément des films. Les couches analysées en solution contenant plus de produits permettent d'accéder à un domaine d'absorption entre 800 nm et 1300 nm. Au-delà de ces longueurs d'onde, l'absorption du solvant gêne l'analyse. La fabrication de films permet quant à elle d'accéder à un domaine de longueurs d'onde en absorption plus élargi allant de 800 nm à 2500 nm grâce au spectrophotomètre que nous utilisons. Pour obtenir un film, il suffit seulement de déposer une ou plusieurs gouttes d'une couche de tri que nous souhaitons analyser optiquement sur un papier filtre de  $0,5\mu\text{m}$  que l'on intègre à un dispositif de filtrage Büchner. Nous démarrons alors une filtration douce afin que la solution soit répartie de façon uniforme sur le papier filtre. Le dépôt, s'il est bien effectué, se présente sous la forme d'un disque. Pour transférer la solution de nanotubes sur la lame de verre, nous plaçons le papier filtre sur la lame de verre du côté du dépôt et on rince la lame légèrement inclinée avec de l'acétone. Le papier filtre va alors se dissoudre et ne laisser sur la lame de verre que le dépôt contenant les nanotubes de carbone à analyser. La lame de verre sur

laquelle est présent l'échantillon trié est alors placée dans le spectrophotomètre afin d'obtenir le spectre d'absorption relatif à la couche de tri choisie.

Pour obtenir des images en microscopie électroniques des nanotubes de carbone constituant chacune des couches de tri, les grilles de MET doivent être préparées suivant un protocole bien précis. Tout d'abord, on prélève une goutte d'une couche de tri que l'on souhaite analyser par MET et on la dépose sur une grille en cuivre de MET composée d'une membrane en carbone trouée. La grille est ensuite déposée sur un papier filtre contenant des pores de  $0,5\mu\text{m}$  et placée dans un dispositif de filtrage Büchner. On rattache à ce dispositif une colonne en verre au niveau du papier filtre puis on la remplit d'eau distillée pour enfin démarrer la filtration. L'eau doit passer alors avec un très faible débit à travers la grille ce qui permet aux surfactants de traverser le papier filtre et de nettoyer notre échantillon de nanotubes triés. Cette opération est très délicate, elle a donc été réalisée avec précaution, sans quoi les grilles sont trop dégradées. La grille de MET est enfin séchée pendant une heure au minimum et finalement prête à être analysée au microscope.

### 5.3 Tri en nombre de parois

La première séquence de tri a consisté à tester sur nos échantillons contenant 66% de DWNTs la méthode de tri en diamètre des SWNTs développée par M.S. Arnold et al. [153]. En reprenant le protocole expérimental présenté dans la section précédente, nous avons prélevé successivement 15 couches de tri, une fois que les tubes à essai ont été centrifugés.

#### 5.3.1 Analyse générale en MET et en absorption optique

L'analyse en absorption de ces couches en solution est donnée à la figure 5.3. Les couches supérieures prélevées dans les tubes à essai après centrifugation, correspondant aux couches 1 à 6, présentent des pics dans le spectre d'absorption plus marqués que les couches inférieures, correspondant aux couches 7 à 15. Ce signal d'absorption correspond à la présence importante de SWNTs. Quand on s'intéresse maintenant aux couches inférieures correspondant à des solutions de plus forte densité, les pics s'élargissent. On remarque dans la figure 5.3 que les couches de densité les plus faibles (couche 1 et 2) comme les couches de densités les plus importantes (couche 14 et 15) présentent des spectres d'absorption qui paraissent plutôt homogènes. La figure 5.4 distingue les spectres d'absorption associés aux couches 1 et 15, autrement dit la couche de moins grande densité et la couche de plus grande densité. On remarque alors que l'homogénéité apparente que nous avons observée dans la figure 5.3 n'est due qu'à un effet d'échelle. Ainsi, nous pouvons noter que la couche 1 présente des pics d'absorption resserrés et bien résolus alors que la couche 15 est caractérisée par des pics d'absorption plus élargis. En effet, les nanotubes de faibles diamètre sont dans les couches supérieures impliquant que leurs valeurs de transition correspondent à une discrétisation plus prononcée de leur spectre d'absorption. En revanche, quand le diamètre des nanotubes augmente, le spectre d'absorption présente un continuum de transitions.

Pour appuyer ces remarques, nous avons analysé en MET plus d'une soixantaine de nanotubes sur plusieurs couches de tri, ce qui nous a permis dans un premier temps de mettre en évidence l'évolution du type de population propre à chaque couche. La figure 5.5 présente des histogrammes en diamètre relatifs aux couches étudiées en MET, en différenciant la population

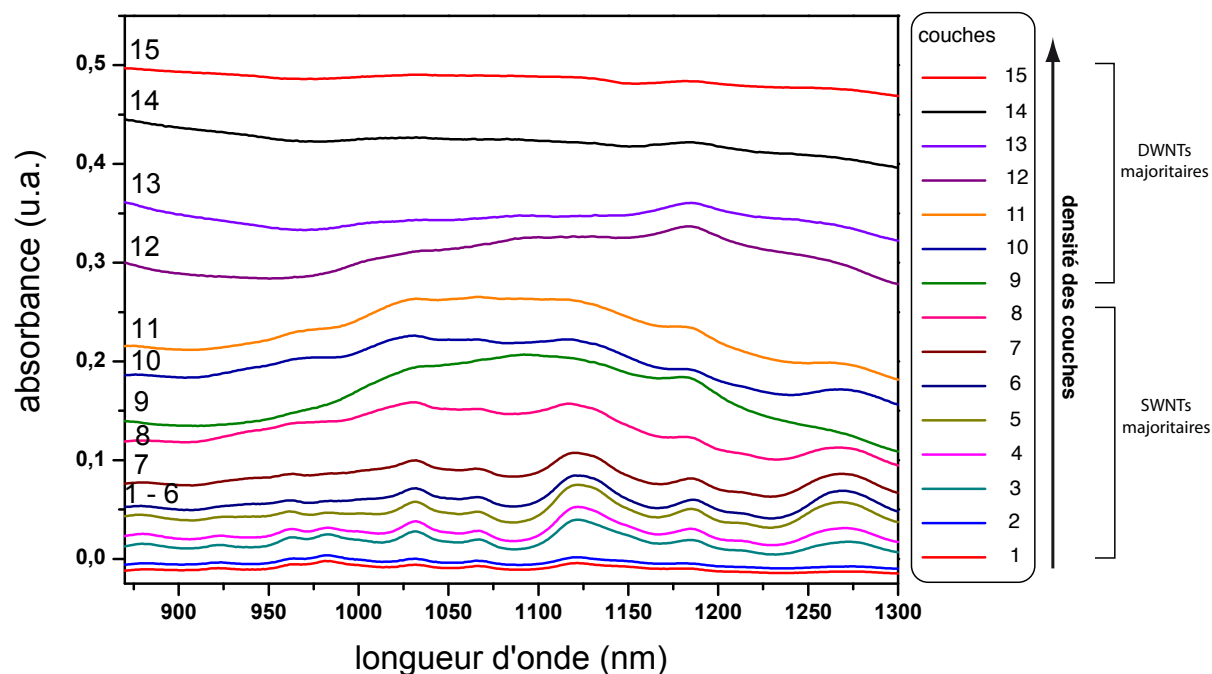


FIGURE 5.3 – Spectres d'absorption de la couche 1 à la couche 15 (de bas en haut) pour des longueurs d'onde comprises entre 870 nm et 1300 nm.

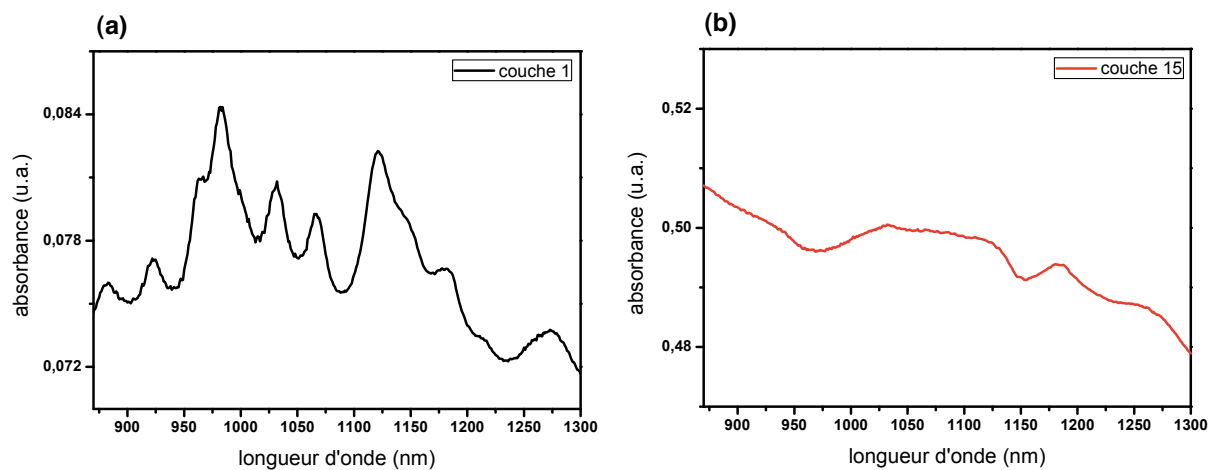


FIGURE 5.4 – (a) Spectre d'absorption de la couche 1 du premier tri en nombre de parois montrant une forte présence de SWNTs. (b) Spectre d'absorption de la couche 15 du premier tri en nombre de parois montrant une forte présence de DWNTs. Les spectres d'absorption sont représentés pour des longueurs d'onde comprises entre 870 nm et 1300 nm.

de SWNTs (en rouge) et de DWNTs (en vert). La proportion de SWNTs et de DWNTs par couche est indiquée dans chaque histogramme. On observe tout d'abord que pour les couches supérieures de plus faible densité, correspondant aux couches 1 à 6, la proportion de SWNTs est largement majoritaire. À partir de la couche 9, la proportion de DWNTs devient majoritaire avec une proportion de DWNTs égale à 53%. Par rapport à l'échantillon de départ, cette couche présente une distribution plus étroite des diamètres externes des DWNTs statistique autour du diamètre externe de 1,8 nm, même si la proportion de DWNTs est plus faible que celle de l'échantillon brut (66%).

Les différents histogrammes nous renseignent également sur l'évolution des diamètres propres à chaque population de nanotubes. Pour les DWNTs, la statistique a été faite sur les diamètres externes. Pour la couche supérieure correspondant à la couche 1, la population de SWNTs représentent 96% de la population totale et ont une très faible répartition en diamètre, centrée à 1,2 nm. Quand on considère les couches inférieures, le diamètre moyen des SWNTs augmente. De même, la distribution en diamètre tend à s'élargir. On passe ainsi entre la couche 1 et la couche 7 d'une distribution en diamètre de 0,5 nm à plus de 2 nm et d'un diamètre moyen de 1,2 nm à 2,4 nm. Ce comportement est similaire pour les DWNTs, comme on peut le constater entre la couche 9 et la couche 11. Même si pour les couches supérieures à la couche 9 les DWNTs présentent une distribution large en diamètre externe, cette distribution en diamètre externe est plus resserrée quand les DWNTs deviennent majoritaires. Entre la couche 9 et la couche 11 on passe d'un diamètre externe moyen de 1,8 nm à 2,4 nm et d'une répartition en diamètre externe de 0,5 nm à plus de 1,5 nm.

### 5.3.2 Corrélacion entre diamètre et énergie de transition

Connaître le diamètre des nanotubes de carbone permet de remonter à leurs transitions optiques. Pour cela, nous avons choisi de nous appuyer sur les formules phénoménologiques données en 2012 par K. Liu et al. [197] reliant le diamètre d'un nanotube à ses transitions optiques  $E_{S_{11}}$ ,  $E_{S_{22}}$ ,  $E_{M_{11}}$ , etc... Ces formules totalement empiriques ont été affinées depuis les travaux de M.J. O'Connell et al. [150] en 2002. L'équation phénoménologique 5.1 permet de relier les valeurs des diamètres des nanotubes dans une couche, obtenues par analyse MET, aux différentes variations du signal propres au spectre d'absorption de cette couche.

$$E_p(\mathbf{k}) = \alpha(p) * k + \beta * k * \log(1,5 * k) + k^2 * [\eta(p) + \gamma(p) * \cos(3\theta)] * \cos(3\theta) \quad (5.1)$$

Dans cette équation,  $p$  est le numéro de la transition. La  $p^{ieme}$  résonance optique correspond à un unique vecteur d'onde  $\mathbf{k}_p^{(n,m)}$  qui peut être décrit par les coordonnées polaires  $(k, \theta)$  avec  $\theta$  l'hélicité du tube. L'amplitude  $k$  dépend du diamètre  $d$  du tube et du numéro de la transition et a pour valeur :

$$k = p * \frac{2}{3d} \quad (5.2)$$

Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\eta$  sont des paramètres purement empiriques dépendant de la transition optique et qui permettent d'approcher finement la valeur de l'énergie de transition avec une erreur inférieure à 15 meV. Le tableau 5.1 fournit toutes les valeurs de ces paramètres par rapport au numéro  $p$  de la transition optique. Quelle que soit la transition optique étudiée, le

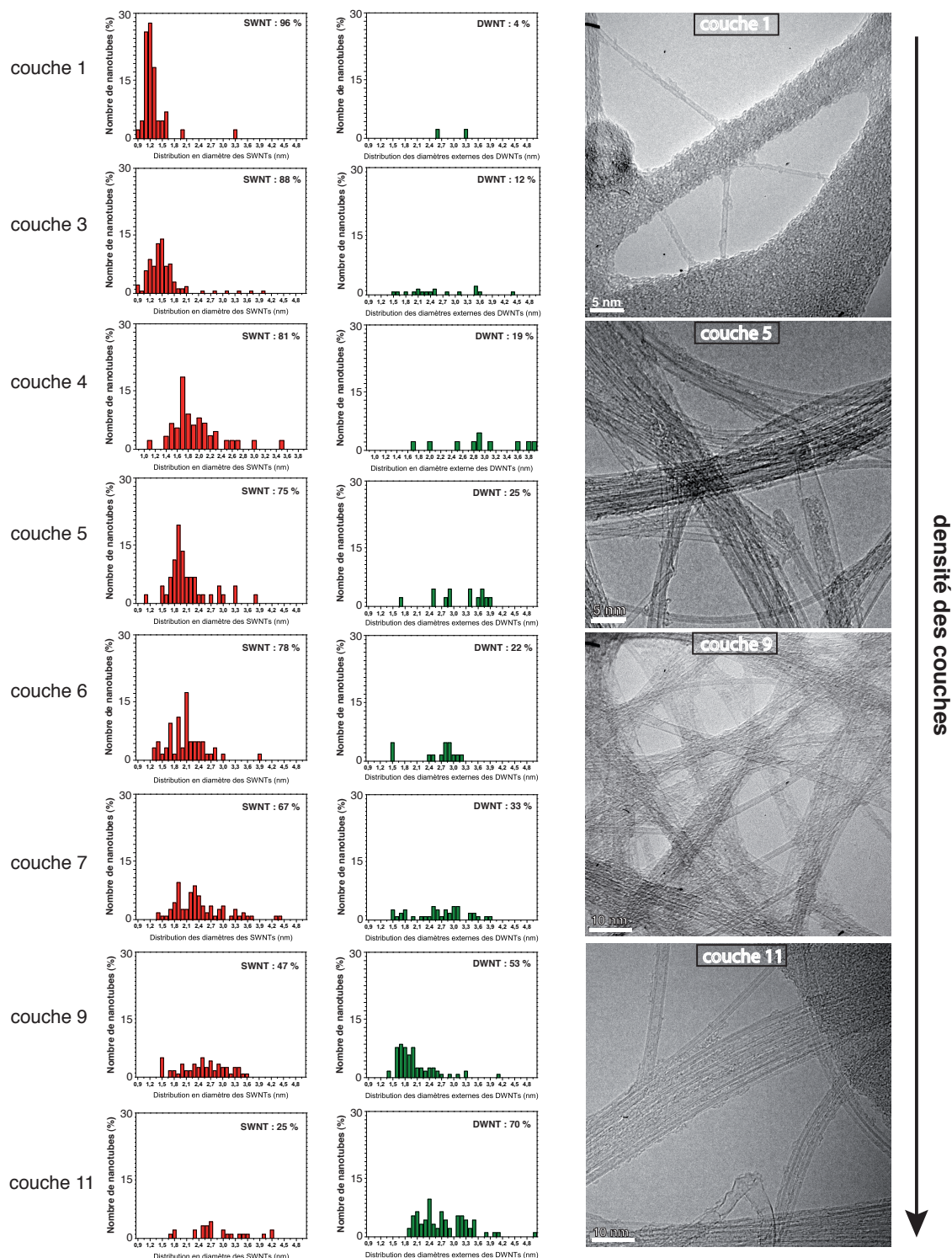


FIGURE 5.5 – Histogrammes présentant la distribution en diamètre des SWNTs (rouge) et en diamètre externe des DWNTs (vert). Pour chaque couche de tri, le pourcentage de la population de SWNTs ou de DWNTs présents dans la couche est indiqué sur l'histogramme. Quatre images obtenues par le microscope Philips CM20 présentent la variation du type de population de nanotubes entre les couches 1, 5, 9 et 11 (de haut en bas).

paramètre empirique  $\beta$  est égal à -0,62 eV.nm.

Transition	p	$\alpha$	$\eta$	$\gamma$
S <sub>11</sub>	1	1,532	0,148	-0,056
S <sub>22</sub>	2	1,474	0,097	-0,009
M <sub>11</sub>	3	1,504	0,068	-0,002
S <sub>33</sub>	4	1,556	0,058	0,014
S <sub>44</sub>	5	1,560	0,058	0,016

TABLE 5.1 – Paramètres empiriques associés aux différentes transitions optiques.

Pour relier les diamètres des nanotubes d'une couche aux valeurs des énergies de transition optique, nous avons considéré d'une part l'intervalle en énergie donné par la valeur minimale de l'hélicité  $\theta = 0^\circ$  et la valeur maximale de l'hélicité possible  $\theta = 30^\circ$  et d'autre part un intervalle de  $\pm 0,05$  nm pour chaque diamètre considéré. Comme nous n'avons pas d'informations concernant l'hélicité des nanotubes, nous avons dû considérer tous les cas possibles d'hélicité. Ainsi, à chaque diamètre d'un nanotube, donné par l'analyse en MET, correspond plusieurs intervalles en énergie correspondant aux différentes transitions optiques.

Nous avons corrélié les analyses en absorption et les analyses en MET sur quatre couches de tri. Nous avons choisi la première couche pour laquelle le taux de SWNTs est largement majoritaire, la couche 6 où commencent à apparaître des DWNTs avec une proportion de plus de 20%, la couche 9 qui représente la première couche où les DWNTs sont majoritaires et enfin la couche 11 composée à 70% de DWNTs (les 5% restant correspondent aux nanotubes de carbone triple parois). Pour chaque couche analysée correspondra une figure incluant le spectre d'absorption et la statistique en diamètre qui lui est rattachée. L'intervalle de longueurs d'onde pour l'analyse optique a été choisi entre 870 nm et 1300 nm pour éviter la trop grande diffusion de l'absorption pour les plus faibles longueurs d'onde. Grâce à l'équation 5.1, il est alors possible de montrer la correspondance entre la statistique en diamètre et la présence de pics d'absorption dans le spectre optique.

Sachant que lorsqu'on analyse des solutions, le domaine spectral est limité à l'intervalle de longueurs d'onde 870-1300 nm, seules les transitions S<sub>11</sub>, S<sub>22</sub> et M<sub>11</sub>, correspondant à certains intervalles de diamètres de tubes internes et externes pourront être détectées. Le tableau 5.2 présente les intervalles possibles en diamètre des nanotubes suivant les différentes transitions optiques quand le spectrophotomètre est réglé entre 870 nm et 1300 nm.

	intervalle en diamètre (nm)
S <sub>11</sub>	0,7 - 1,1
S <sub>22</sub>	1,3 - 2,1
M <sub>11</sub>	2,1 - 3,2

TABLE 5.2 – Intervalles possibles en diamètre des nanotubes pour les différentes transitions optiques S<sub>11</sub>, S<sub>22</sub> et M<sub>11</sub> en considérant des longueurs d'onde comprises entre 870 nm et 1300 nm.

### 5.3.3 Analyse des couches de tri en nombre de parois

Dans l'ensemble des couches que nous avons étudiées, l'analyse en absorption optique a été faite à la fois sur les tubes internes et les tubes externes des DWNTs. Cette démarche se rapproche donc plus du travail effectué par K. Moore et al. [195] que celui de Green et al. [154, 123] qui ne considèrent que l'absorption des tubes externes.

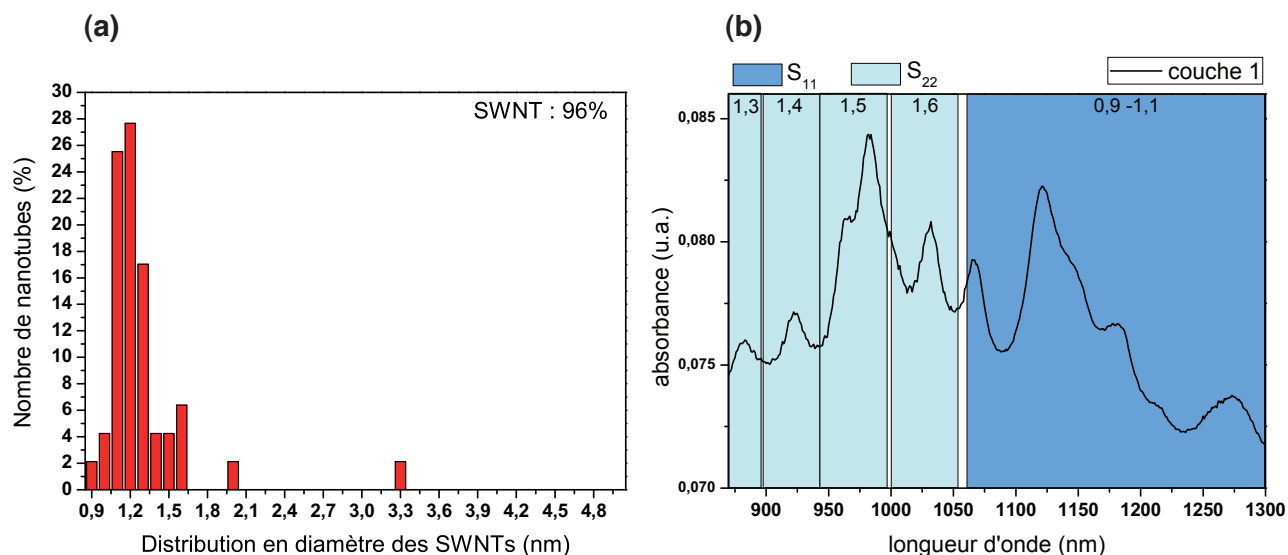


FIGURE 5.6 – (a) Distribution en diamètre des SWNTs pour la première couche de tri en nombre de parois et (b) son spectre d'absorption associé où le diamètre en nanomètre des tubes apparaît.

Les analyses en MET nous ont montré que la couche 1 présente une population de nanotubes très majoritairement monoparoi, de faible diamètre avec une distribution en diamètre resserrée entre 0,9 et 1,6 nm. Comme la population de DWNTs est très faible, avec moins de 5% des tubes observés, nous avons seulement corrélié les analyses de diamètre des SWNTs avec les données spectrales. La figure 5.6 regroupe la distribution en diamètre des SWNTs et le spectre d'absorption de la couche 1. Sur ce spectre d'absorption, nous avons fait apparaître les différents intervalles d'énergie de transition dépendant directement des diamètres de l'histogramme. Sur chaque intervalle, on peut voir apparaître la valeur du diamètre correspondant. Par ailleurs, par un jeu de couleur, on distingue les transitions optiques  $S_{11}$  (bleu foncé) et  $S_{22}$  (bleu clair), les transitions  $M_{11}$  ne pouvant être visibles pour des diamètres de tubes inférieurs à 2,1 nm. On remarque que tous les pics du spectre d'absorption correspondent à la statistique en diamètre des SWNTs. Ainsi les pics d'absorption à 880 nm, 925 nm, 965 nm, 980 nm et 1030 nm correspondent aux transitions  $S_{22}$  des SWNTs de diamètre 1,3 nm, 1,4 nm, 1,5 nm, 1,6 nm respectivement. Les pics d'absorption à 1070 nm, 1125 nm et 1150 nm, 1180 nm et 1275 nm correspondent à des transitions  $S_{11}$  pour les SWNTs de diamètre compris entre 0,9 nm et 1,1 nm. En revanche, les SWNTs de diamètre 1,2 nm qui sont majoritaires d'après la statistique ne peuvent pas apparaître dans le spectre d'absorption car leur transition optique  $S_{11}$  correspond à des longueurs d'onde supérieures à 1300 nm. De même, leur transition optique  $S_{22}$  correspond à des longueurs d'onde inférieures à 870 nm.

En s'intéressant aux couches de tri de plus fortes densités, les analyses en MET nous ont



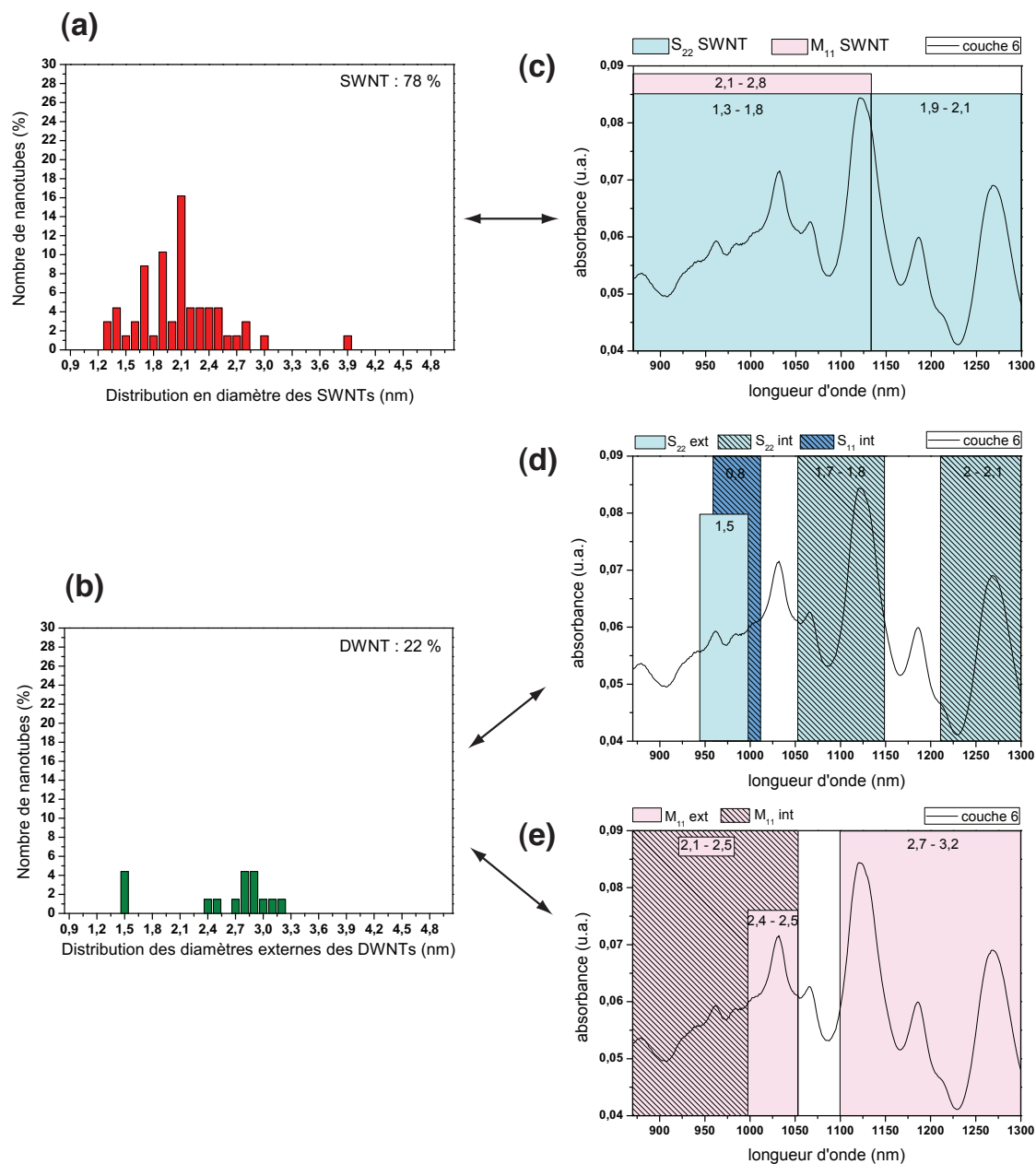


FIGURE 5.7 – (a) Distribution en diamètre des SWNTs et (b) en diamètre externe des DWNTs pour la sixième couche de tri en nombre de parois. (c) Spectre d'absorption de la couche 6 associé à la statistique en diamètre des SWNTs. (d) Spectre d'absorption de la couche 6 associé à la statistique en diamètre externe (zones pleines) et interne (zones hachurées) des DWNTs semi-conducteurs. (e) Spectre d'absorption de la couche 6 associé à la statistique en diamètre externe et interne des DWNTs métalliques. À chaque intervalle de couleur apparaissent les diamètres en nanomètre des tubes de la statistique correspondante.

montré que la sixième couche présente une population de nanotubes encore majoritairement monoparoï (78% de SWNTs), caractérisée par des diamètres compris entre 1,3 nm et 2,8 nm environ avec un pic statistique à 2,1 nm. La distribution en diamètre s'est donc élargie par rapport à la couche 1 en passant d'un intervalle de 0,7 nm en diamètre à un intervalle de 1,5 nm. La population de DWNTs est encore faible, mais dépasse dorénavant les 20% de la population totale. Nous avons donc ici corrélé à la fois les analyses de diamètre des SWNTs et de diamètre interne et externe des DWNTs avec les données spectrales. La figure 5.7 regroupe les distributions en diamètre des SWNTs et en diamètre externe des DWNTs ainsi que le spectre d'absorption de la couche 6. Comme précédemment, nous avons fait apparaître sur ce spectre d'absorption, les différents intervalles d'énergie de transition dépendant directement des diamètres des histogrammes. Sur chaque intervalle, on peut voir apparaître la valeur du diamètre correspondant.

Le spectre d'absorption de la couche 6 associé à la statistique en diamètre des SWNTs (voir figure 5.7 (c)) montre que tous les pics d'absorption correspondent à des transitions de type  $S_{22}$ . En effet, les pics d'absorption à 880 nm, 965 nm, 1030 nm, 1065 nm, 1125 nm, 1185 nm et 1270 nm correspondent aux transitions  $S_{22}$  des SWNTs de diamètre 1,3 nm, 1,5 nm, 1,6 nm, 1,7 nm, 1,8 nm, 1,9 nm et 2,1 nm respectivement. On observe également une superposition des transitions optiques  $S_{22}$  et  $M_{11}$  pour les SWNTs semi-conducteurs de diamètre compris entre 1,3 et 1,8 nm et les SWNTs métalliques de diamètre compris entre 2,1 et 2,8 nm.

Dans le cas des DWNTs, nous avons différencié pour plus de clarté les transitions optiques des DWNTs semi-conducteurs (figure 5.7 (d)) des transitions optiques des DWNTs métalliques (figure 5.7 (e)). En ce qui concerne les transitions optiques des tubes externes semi-conducteurs, on remarque que seules les transitions  $S_{22}$  des tubes externes (zone bleue pleine) de diamètres 1,5 nm sont visibles pour la gamme de longueur d'onde considérée. Cette transition optique du tube externe de diamètre 1,5 nm correspond à un pic d'absorption à 965 nm environ et se superpose à la transition optique  $S_{11}$  de tubes internes de diamètre 0,8 nm. On remarque aussi la présence de transitions optiques  $S_{22}$  pour des tubes de diamètres internes égaux à 1,7 nm, 1,8 nm, 2 nm et 2,1 nm.

Pour les transitions optiques de type métallique, on remarque une superposition entre 1000 nm et 1050 nm des transitions  $M_{11}$  pour les tubes internes de diamètre compris entre 2,1 et 2,5 nm et les tubes externes de diamètre compris entre 2,4 et 2,5 nm. Les pics d'absorption au-delà de 1100 nm sont tous associés aux transitions  $M_{11}$  des tubes externes de diamètre compris entre 2,7 et 3,2 nm.

On s'intéresse maintenant à la couche 9 qui révèle d'après les analyses en MET une population de nanotubes majoritairement double parois. Cette population de DWNTs est caractérisée par des diamètres externes compris majoritairement entre 1,6 nm et 2 nm environ soit une distribution en diamètre externe de 0,4 nm. La distribution en diamètre externe des DWNTs s'est donc resserrée par rapport à la distribution en diamètre des SWNTs pour la couche 6. La statistique sur les diamètres externes nous donne une estimation des diamètres internes des DWNTs en considérant une distance interparoi de 0,7 nm environ. Ainsi les valeurs des diamètres internes pour la couche 9 sont comprises majoritairement entre 0,9 nm et 1,3 nm. La figure 5.8 regroupe les distributions en diamètre des SWNTs et en diamètre externe des DWNTs ainsi que le spectre d'absorption de la couche 9 pour chaque distribution. Comme précédemment, nous avons fait apparaître sur ces spectres d'absorption, les différents intervalles d'énergie de transition dépendant directement des diamètres des histogrammes. Sur chaque intervalle (signalé par des rectangles colorés), on peut voir apparaître la valeur du diamètre correspondant.

Dans le cas des SWNTs, on remarque que les transitions  $S_{11}$  des SWNTs ne peuvent pas être visibles sur le spectre d'absorption car leurs diamètres sont trop importants. En revanche, mis à part un pic d'absorption à 1025 nm, tous les pics d'absorption peuvent être associés à des po-

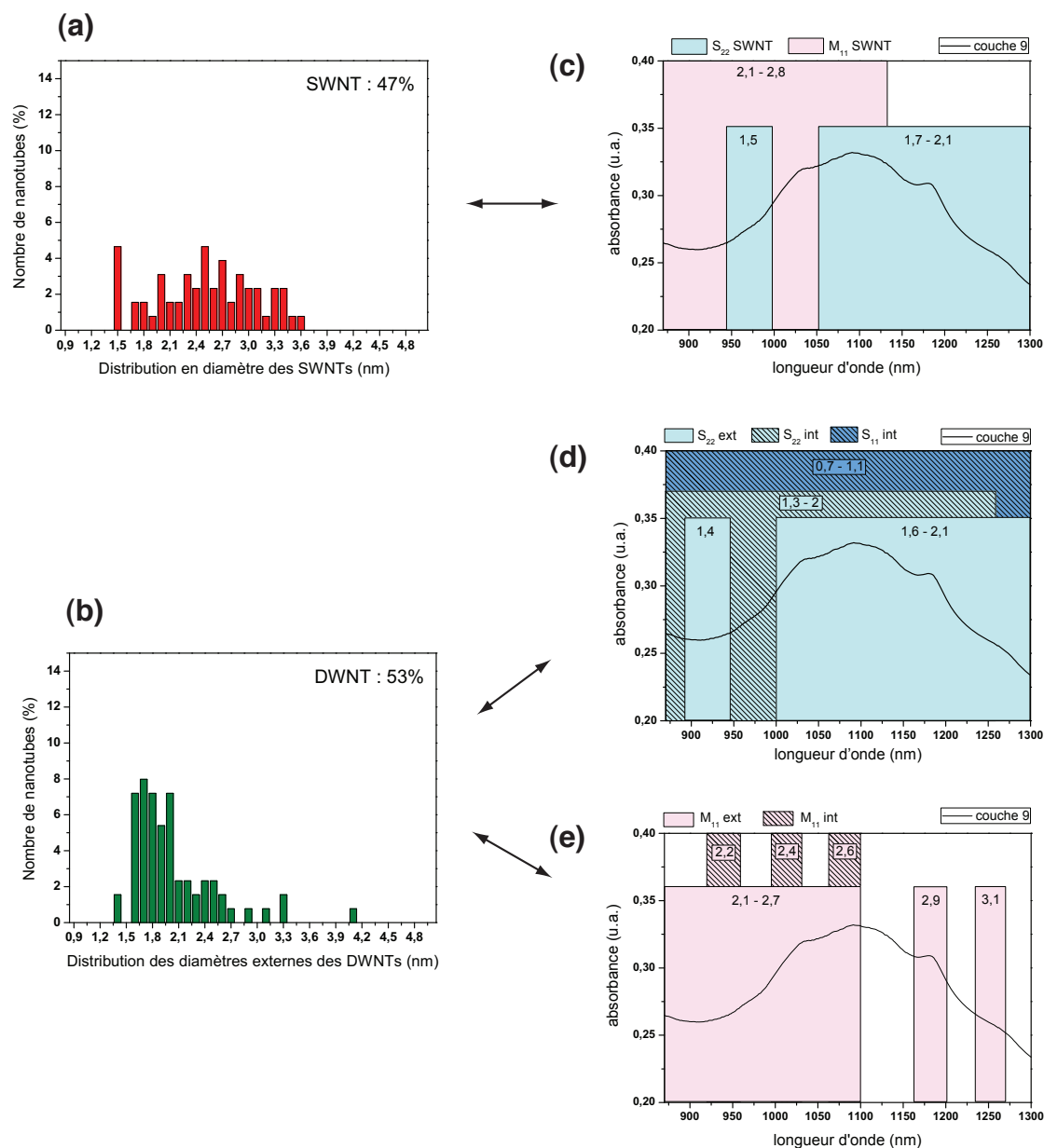


FIGURE 5.8 – (a) Distribution en diamètre des SWNTs et (b) en diamètre externe des DWNTs pour la neuvième couche de tri en nombre de parois. (c) Spectre d'absorption de la couche 9 associé à la statistique en diamètre des SWNTs. (d) Spectre d'absorption de la couche 9 associé à la statistique en diamètre externe et interne des DWNTs semi-conducteurs. (e) Spectre d'absorption de la couche 9 associé à la statistique en diamètre externe et interne des DWNTs métalliques. À chaque intervalle de couleur apparaissent les diamètres en nanomètre des tubes de la statistique correspondante.

pulations de SWNTs présents dans l'histogramme. On observe une superposition des transitions  $S_{22}$  des SWNTs de diamètres 1,7 nm et 1,8 nm avec les transitions  $M_{11}$  des SWNTs de diamètres 2,5 nm et 2,6 nm, correspondant au pic d'absorption situé à 1100 nm.

Dans le cas des DWNTs semi-conducteurs (figure 5.8 (d)), on remarque que la distribution en diamètre externe des DWNTs, comme pour celle des SWNTs, ne permet pas d'observer leur transition optique  $S_{11}$  dans le spectre d'absorption. En revanche, lorsqu'on considère le tube interne pour chaque DWNT analysé, ces transitions optiques apparaissent. En différenciant les transitions optiques liées aux tubes externes (intervalles pleins) et aux tubes internes (intervalles hachurés), on remarque que tous les pics du spectre d'absorption correspondent à la statistique réalisée en MET sur les DWNTs. Le premier pic à 1025 nm correspond à la superposition des transitions optiques  $S_{22}$  des tubes externes et des transitions  $S_{22}$  des tubes internes pour des diamètres autour de 1,6 nm. Au-delà de ce premier pic, les autres pics d'absorption proviennent de la superposition des transitions  $S_{22}$  des tubes externes et internes pour des diamètres compris entre 1,7 et 2 nm et des transitions  $S_{11}$  des tubes internes pour des diamètres compris entre 0,9 nm et 1,1 nm.

Pour les transitions optiques métalliques (figure 5.8 (e)), les transitions  $M_{11}$  situées entre 870 nm et 1100 nm correspondent aux tubes externes de diamètres compris entre 2,1 nm et 2,7 nm.

L'analyse en nombre de parois réalisée par MET permet de savoir que la couche 9 marque, dans la première phase de tri en nombre de parois, le passage d'une population de tubes majoritairement composée de SWNTs à une population de tubes majoritairement composée de DWNTs. En tenant compte de cette statistique, nous avons comparé dans un premier temps la forme du spectre d'absorption de cette couche avec la forme du spectre présent dans l'article de A.A. Green et M.C. Hersam [154]. On remarque alors que le spectre d'absorption de la couche 9 correspond parfaitement à l'absorption de nanotubes double parois (voir figure 5.9) telle qu'identifiée dans cet article. Puisque les nanotubes de carbone présents dans nos échantillons à trier possèdent des diamètres autour de 2 nm comme dans l'article, les pics élargis d'absorption, correspondant à la présence de DWNTs, sont centrés dans les deux cas autour de 1025 nm, 1100 nm et 1175 nm (voir figure 5.9). Notre analyse supplémentaire en MET nous permet donc de confirmer la forme d'un spectre d'absorption relatif à une population de couches triées majoritairement composée de DWNTs. Par ailleurs, l'article plus récent de K. Moore et al. [195], permet de savoir à quelles transitions correspondent les différents pics présents dans le pic élargi. La figure 5.10 présente deux comparaisons avec les résultats de l'article de K. Moore et al. [195]. La première comparaison est faite entre la distribution des diamètres externes des DWNTs dans la couche 9 (figure 5.10 (c)) et les statistiques en diamètres des DWNTs de tubes externes métalliques et semi-conducteurs (figures 5.10 (a) et (b)). On remarque que dans les deux cas, les diamètres ont une valeur moyenne autour de 1,8 nm, ce qui permet de comparer le spectre d'absorption de la couche 9 (figure 5.10 (f)) avec les spectres propres à chacune des populations métalliques et semi-conducteurs (figures 5.10 (d) et (e)). Dans le spectre relatif à la population de DWNTs de tube externe métallique (figure 5.10 (d)), l'intervalle en longueur d'onde correspondant aux transitions  $S_{11}$  des tubes internes est marqué par la présence de deux pics principaux autour de 1050 nm et autour de 1200 nm (notés par deux flèches). De même, le spectre d'absorption, relatif à la populations de DWNTs de tube externe semi-conducteurs (figure 5.10 (e)), laisse apparaître un pic élargi (noté par une grande flèche) autour de 1100 nm correspondant aux transitions  $S_{22}$  des tubes externes. Comme les statistiques en diamètre externe montre une bonne correspondance, il est possible d'assigner les pics présents dans le spectre d'absorption de la couche 9 aux différents pics identifiés dans l'article de K. Moore et al. [195]. Ainsi dans le spectre d'absorption de la couche 9, les pics autour de 1050 nm et 1200 nm correspondent à des transitions  $S_{11}$  de tubes

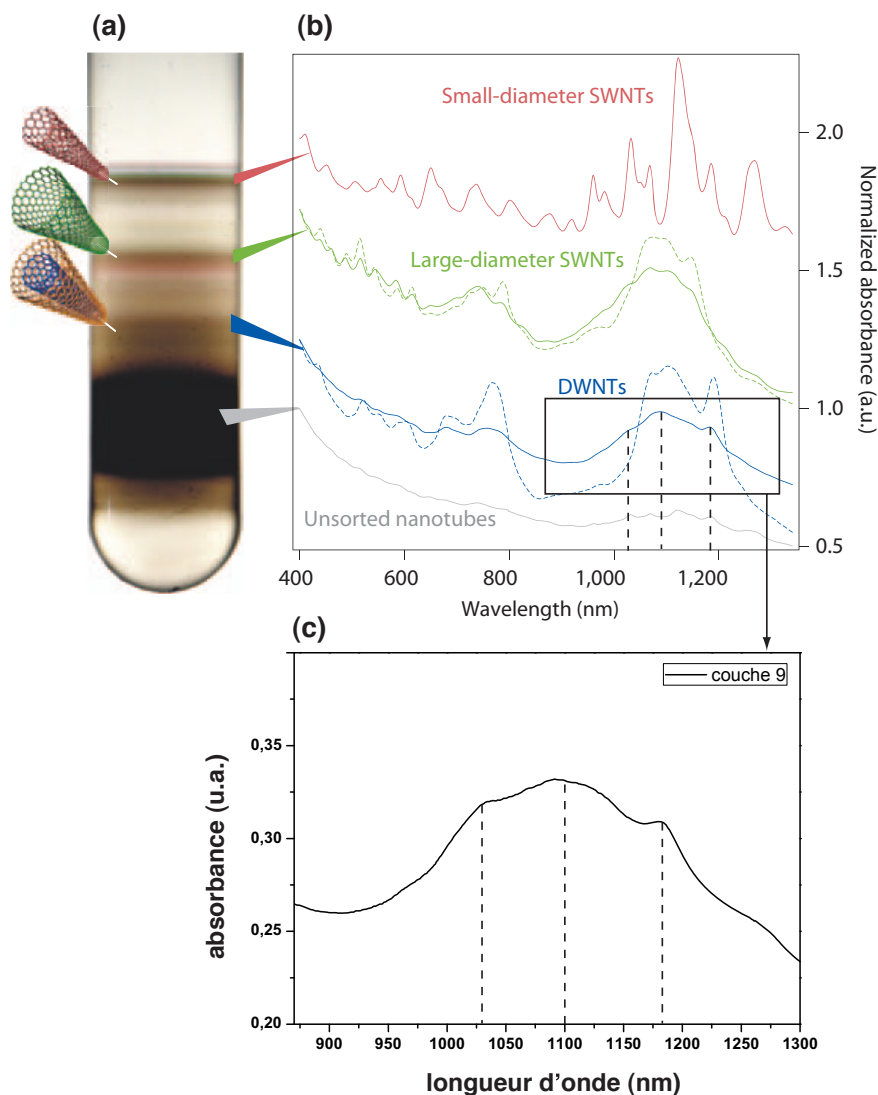


FIGURE 5.9 – (a) Photo d'un d'un tube à essai montrant les différentes couches de tri après un tri en diamètre de nanotubes de carbone et (b) leur spectres d'absorption associés, provenant de la référence [154]. Les lignes continues et pointillées correspondent aux spectres d'absorption des couches à l'issu d'un premier et d'un deuxième tri respectivement. Les couches supérieures correspondent à des SWNTs de faibles diamètres (spectre rouge), les couches intermédiaires à des SWNTs de larges diamètres (spectre vert), les couches inférieures à des DWNTs (spectre bleu) et les dernières couches à des nanotubes multiparois non triés de larges diamètres (spectre gris). (c) Spectre d'absorption de la couche 9 du premier tri en nombre de parois.

internes et le pic élargi autour de 1100 nm correspond à des transitions  $S_{22}$  de tubes externes.

La couche 11 présente une population de nanotubes composée à 70% de DWNTs. Cette population de DWNTs est caractérisée par des diamètres externes compris majoritairement entre 1,9 nm et 3,5 nm environ soit une distribution en diamètre externe de 1,5 nm. La distribution en diamètre externe des DWNTs s'est donc élargie par rapport à la distribution en diamètre des DWNTs de la couche 9. Comme précédemment, la statistique sur les diamètres externes nous donne une estimation des diamètres internes des DWNTs en considérant une distance interparoi de 0,7 nm environ. Ainsi les valeurs des diamètres internes pour la couche 9 sont comprises majoritairement entre 1,2 nm et 2,8 nm. La figure 5.11 regroupe la distribution en diamètre externe des DWNTs ainsi que le spectre d'absorption de la couche 11. Comme précédemment, nous avons fait apparaître sur ce spectre d'absorption, les différents intervalles d'énergie de transition dépendant directement des diamètres des histogrammes. Sur chaque intervalle, on peut voir apparaître la valeur du diamètre correspondant. On remarque que la distribution en diamètre externe comme celle des tubes internes des DWNTs ne permet pas d'observer leur transition optique  $S_{11}$  dans le spectre d'absorption. En différenciant les transitions optiques liées aux tubes externes (intervalles pleins) et aux tubes internes (intervalles hachurés), on remarque que tous les pics du spectre d'absorption correspondent à la statistique réalisée en MET sur les DWNTs. On repère sur le spectre plusieurs pics élargis qui correspondent tous aux transitions optiques  $S_{22}$  des tubes internes de diamètres compris entre 1,3 nm et 2,1 nm. Le pic d'absorption situé à 1265 nm environ dans le spectre optique correspond quant à lui à la superposition des transitions  $S_{22}$  des tubes externes pour des diamètres compris entre 2 nm et 2,1 nm et des transitions  $S_{22}$  des tubes internes pour le même intervalle en diamètre.

### 5.3.4 Conclusions

L'étude réalisée sur les couches 1, 6, 9 et 11 du premier tri en nombre de parois nous a permis de mettre en évidence les corrélations existantes entre les statistiques faites en MET sur les diamètres des nanotubes et les spectres d'absorption optiques propres à chacune des couches de tri. De plus, le spectre d'absorption de la couche 9, première couche majoritairement composée de DWNTs, concorde en tout point avec le spectre d'absorption identifié comme étant issu d'une population de DWNTs dans l'article de Green et al. [154] où ce dernier n'a considéré que les tubes externes. Cependant il est difficile d'assigner à un pic d'absorption une population précise de nanotubes du fait de recouvrements entre les différents intervalles de transitions optiques provenant de la statistique en MET. Pour améliorer ces résultats d'analyse à travers la corrélation entre la statistique en diamètre fournie par le MET et l'absorption optique, il est nécessaire d'effectuer des tris successifs.

## 5.4 Tri en diamètre

Après avoir réalisé une première séquence de tri en nombre de parois sur nos échantillons bruts de nanotubes de carbone, nous avons démarré deux phases de tri successives en diamètre sur le même échantillon brut. Pour cela, la quantité de matière initiale en nanotube de carbone dans la solution S1 a été augmentée, passant de 1 mg/mL à 4 mg/mL. L'objectif de ce travail est d'obtenir, à la fin des deux phases de tri, un taux de DWNT dans l'échantillon trié supérieur à 95% et présentant une statistique resserrée en diamètre externe.

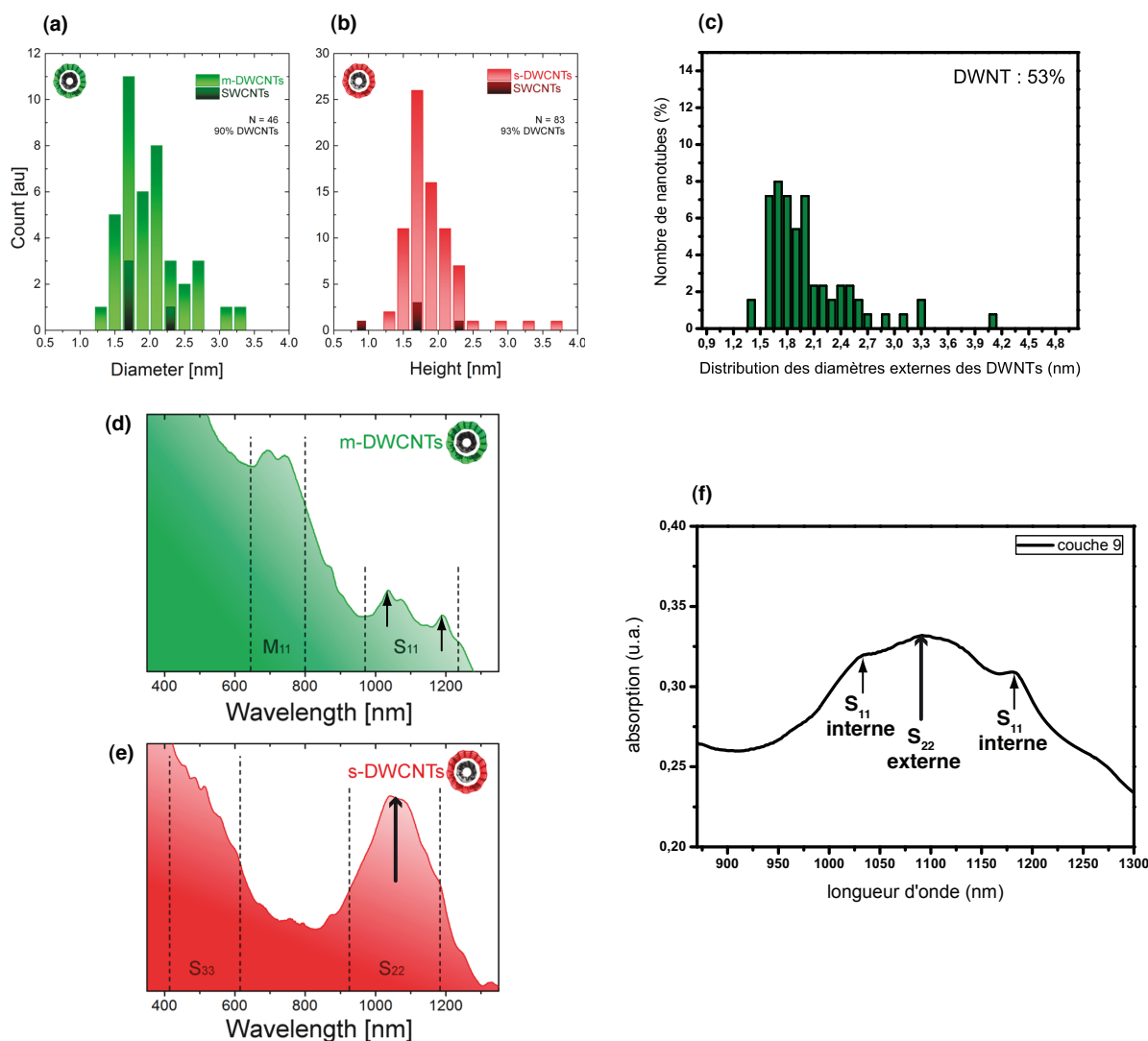


FIGURE 5.10 – Distribution en diamètre des SWNTs et en diamètre externe des DWNTs (a) métalliques et (b) semi-conducteurs après un tri par chromatographie en nature électronique, provenant de la référence [195]. (c) Distribution en diamètre externe des DWNTs de la couche 9 du premier tri en nombre de parois. Spectres d'absorptions des nanotubes triés de tubes externes (d) métalliques et (e) semi-conducteurs. (f) Spectre d'absorption de la couche 9 du premier tri en nombre de parois. Des flèches de différentes formes indiquent les pics montrant des correspondances.



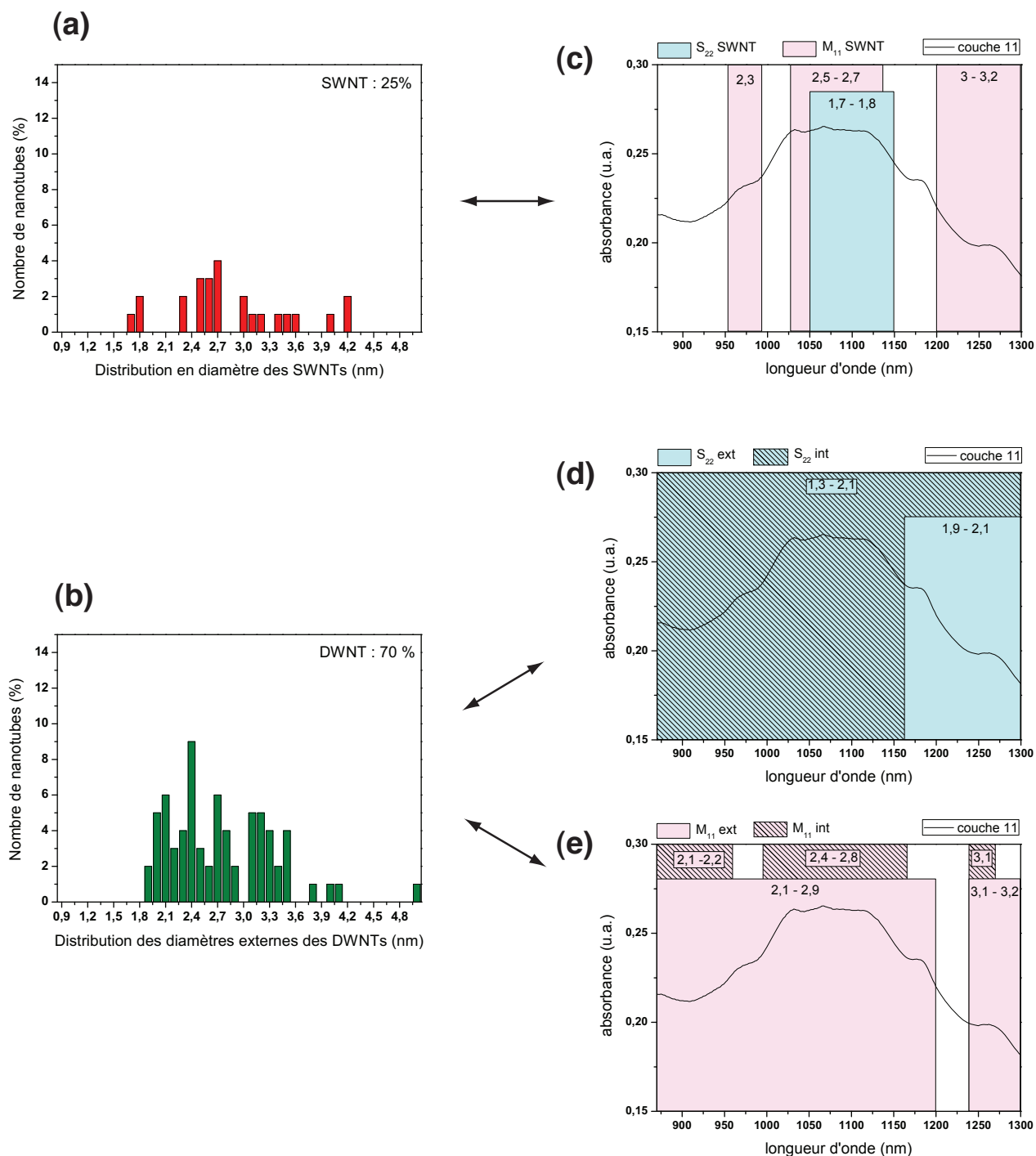


FIGURE 5.11 – a) Distribution en diamètre des SWNTs et (b) en diamètre externe des DWNTs pour la onzième couche de tri en nombre de parois. (c) Spectre d'absorption de la couche 11 associé à la statistique en diamètre des SWNTs. (d) Spectre d'absorption de la couche 11 associé à la statistique en diamètre externe et interne des DWNTs semi-conducteurs. (e) Spectre d'absorption de la couche 11 associé à la statistique en diamètre externe et interne des DWNTs métalliques. À chaque intervalle de couleur apparaissent les diamètres en nanomètre des tubes de la statistique correspondante.

La première étape du tri est identique à celle que nous avons exposée dans la section précédente. Comme la concentration de nanotube de carbone dans la solution S1 est maintenant plus importante, nous avons augmenté le nombre de couches à prélever dans les tubes à essai après centrifugation, passant ainsi de 15 couches lors de la première séquence à 34 couches pour la deuxième séquence de tri. Parmi ces 34 couches, différentes couches ont été analysées en spectroscopie d'absorption grâce à la fabrication de films sur lame de verre. La figure 5.12 (a) présente une superposition des spectres d'absorption associés aux couches 1, 3, 5, 7, 10, 14, 20, 25, 30 et 34. On remarque que la couche 1 (en noir) possède un signal d'absorption de faible amplitude dû au fait que la concentration en nanotubes de la phase supérieure est faible. L'absorption des différentes couches jusqu'à la couche 14 montre qu'il s'agit essentiellement de l'absorption de nanotubes de carbone monoparois car après cette couche, le signal d'absorption des couches de tri plus denses présentent des pics moins resserrés correspondant à la présence de plus en plus importante de DWNTs, comme nous l'avons vu dans la section précédente de ce chapitre. On remarque de même que les couches 1 et 3 et les couches 30 et 34, qui sont respectivement les couches de plus faible et de plus forte densité, ne montrent quasiment aucune amplitude de leur pic d'absorption. Ceci provient d'un effet d'échelle que nous avons déjà expliqué dans la section précédente lors du tri en nombre de parois.

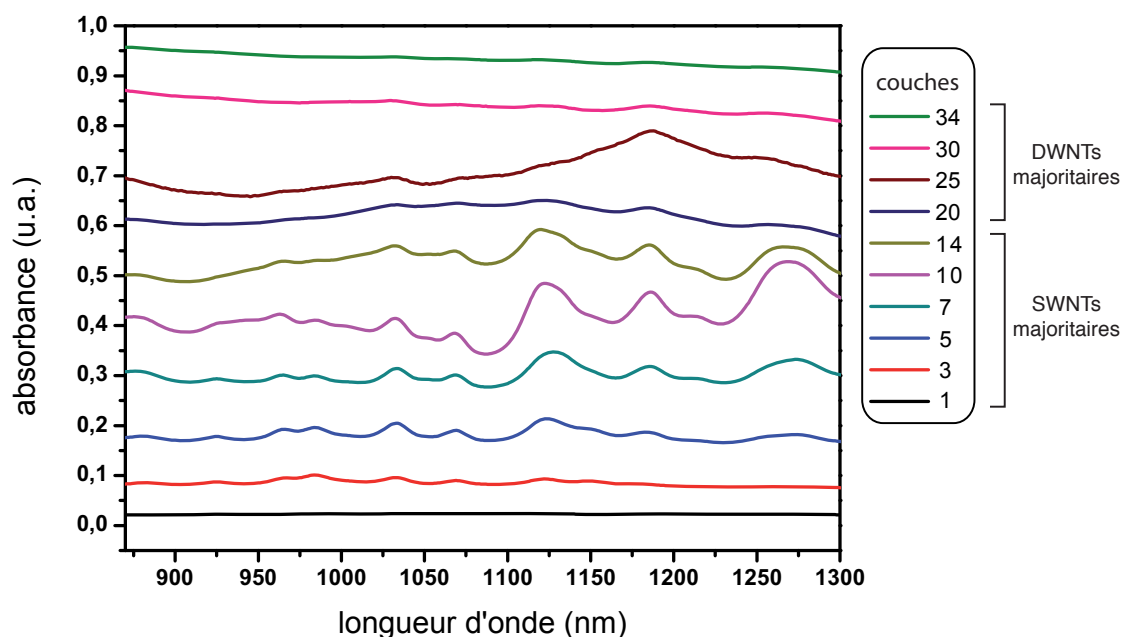


FIGURE 5.12 – Spectres d'absorption de différentes couches de tri en diamètre après une première phase de tri. Les spectres d'absorption sont répartis des couches de moins grande densité (bas) aux couches de plus grande densité (haut), pour des longueurs d'onde comprises entre 870 nm et 1300 nm. Tous les spectres présentés ont été obtenus par analyse de films sur lame de verre.

Pour obtenir une proportion de DWNTs supérieure à 95% à l'issue de la deuxième séquence de tri, il est nécessaire d'avoir dès la fin de la première phase de tri une population majoritaire de DWNTs. Après analyse par MET des diamètres externes des nanotubes présents dans les différentes couches après la couche 14, nous remarquons une première population majoritaire de

DWNTs à la couche 30 avec 65% de DWNTs. La figure 5.13 présente les statistiques en diamètre des SWNTs et en diamètre externe des DWNTs présents dans la couche 30. La statistique en diamètre des SWNTs est très élargie et globalement homogène, les diamètres étant compris entre 1,6 nm et 3,6 nm soit un écart de 2 nm. En revanche, la distribution en diamètre externe des DWNTs est plus resserrée et montre une forme bimodale autour des valeurs 1,9 nm et 2,5 nm et une répartition des diamètres externes comprises entre 1,7 nm et 2,9 nm, soit un écart maximal de 1,2 nm.

Quand on compare la statistique en diamètre de la couche 30 avec la couche 9 de la première séquence de tri, on remarque que leur distribution en diamètre externe est presque identique et qu'il s'agit dans les deux cas de la première couche de tri en diamètre montrant une population de tubes majoritairement double parois.

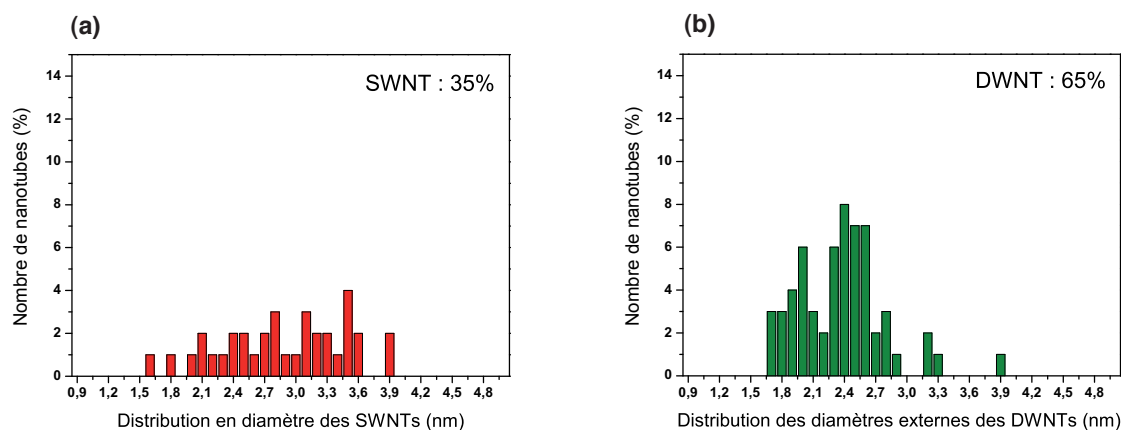


FIGURE 5.13 – (a) Distributions en diamètre des SWNTs et (b) en diamètre externe des DWNTs pour la couche 30 de la première phase de tri en diamètre.

On effectue maintenant une deuxième phase de tri DGU en respectant toujours le même protocole expérimental mais en changeant cette fois-ci la solution S1. Originellement prévue pour contenir les nanotubes de carbone non triés, cette solution contient désormais les nanotubes de carbone présents dans la couche 30 de la première phase de tri, composée de 65% de DWNTs. Comme la quantité de matière n'est pas suffisante pour respecter les proportions établies dans le protocole expérimental, nous avons dû réaliser deux fois la première étape de tri en prélevant toujours le même nombre de couche dans les tubes à essai après centrifugation. Ainsi, la couche de tri correspondant à la couche 30 a pu être prélevée douze fois au total.

À la fin du deuxième tri en diamètre, nous avons prélevé une quinzaine de couches de tri dans les tubes à essai centrifugés. Pour parvenir à l'objectif de cette séquence de tri, nous avons analysé les couches 9 à 13 censées contenir une large majorité de DWNTs car les SWNTs initialement présents dans la couche 30 du premier tri sont contenus en plus forte proportion dans les couches de tri les moins denses. La figure 5.14 présente les distributions en diamètre des couches analysées en MET. On remarque pour les SWNTs que leur population au sein des couches est minoritaire et leur distribution en diamètre est très élargie quelle que soit la couche considérée. Plusieurs remarques peuvent être faites sur les statistiques en diamètre externe des DWNTs. Premièrement, la répartition des diamètres varie significativement de la couche 9 à la couche 13,

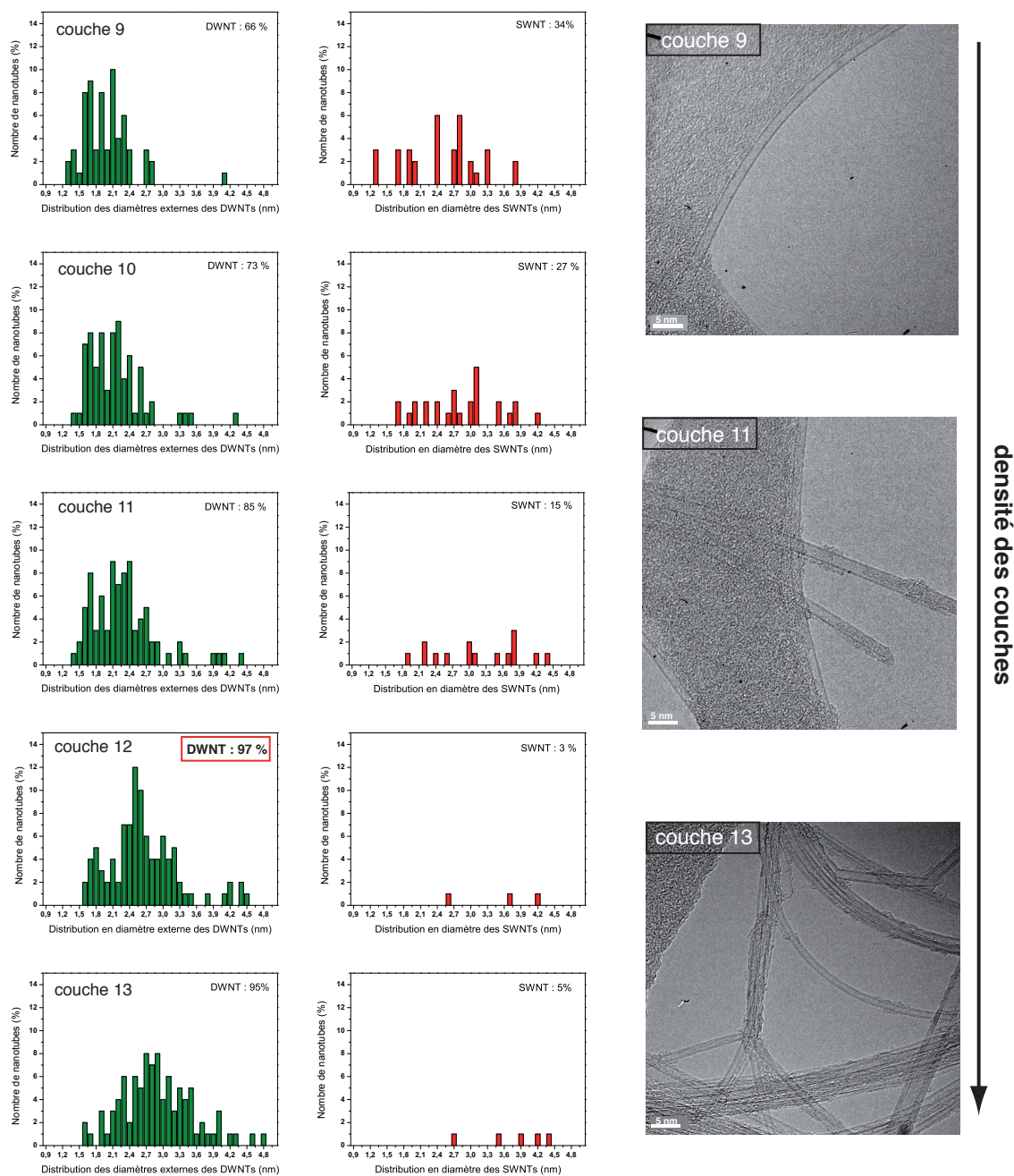


FIGURE 5.14 – Histogrammes présentant les distributions en diamètre des DWNTs (vert) et des SWNTs (rouge) pour les couches 9 à 13 (de haut en bas) du deuxième tri en diamètre.

passant d'une variation de 1 nm pour les couches 9 et 10 à plus de 2,5 nm pour la couche 13. De plus, le diamètre externe moyen augmente continûment, étant égal à 2,1 nm, 2,2 nm, 2,3 nm, 2,5 nm et 2,8 nm pour les couches 9, 10, 11, 12 et 13 respectivement. Enfin, et c'est le point le plus important, la proportion des DWNTs est majoritaire dans les couches analysées par MET.

La proportion de 97% de DWNTs, de diamètre externe moyen égal à 2,5 nm, est atteinte pour la couche 12, ce qui remplit parfaitement l'objectif de cette séquence de tri. Pour obtenir un échantillon contenant plus de 95% de DWNTs, il est donc nécessaire de réaliser deux tris successifs en nombre de parois et en diamètre.

La figure 5.15 présente les spectres d'absorption des couches 9 à 13 obtenues à l'issue de la deuxième phase de tri. On remarque que tous les spectres présentent des pics élargis correspondant à l'absorption de nanotubes double parois, comme nous avons pu le voir dans la première phase de tri. On marque sur ces spectres plusieurs types de flèches correspondant aux différentes transitions optiques des DWNTs dont les diamètres internes et externes sont égaux aux diamètres moyens donnés par la statistique de la figure 5.14. Les flèches orientées vers le haut sont relatives au tube externe alors que celles orientées vers le bas correspondent au tube interne. De plus, les flèches de couleurs verte, rouge et bleu correspondent aux transitions  $M_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $S_{11}$  respectivement. Quand on analyse les spectres de la couche 9 à la couche 13, on remarque clairement un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de tous les pics relatifs à l'absorption des tube interne et externe de diamètre moyen, comme attendu par la statistique en diamètre. Par ailleurs, les transitions optiques  $M_{11}$  n'apparaissent qu'à partir de la couche 11, ce qui signifie que pour une fenêtre en longueur d'onde allant de 870 nm à 2500 nm, les spectres relatifs à la couche 9 et 10 sont exclusivement représentatifs des transitions semi-conducteurs des DWNTs.

## 5.5 Tri en nature électronique

La dernière séquence de tri que nous avons réalisée consiste à trier les nanotubes de carbone par nature électronique en augmentant la proportion de DWNTs semi-conducteurs. Pour cela, nous procédons en trois étapes de tri, les deux premières servant à séparer les nanotubes de carbone en diamètre et la dernière à trier les DWNTs en nature électronique. Les deux tris successifs en diamètre visent à reproduire la population de la couche 12 de la figure 5.14 qui correspond à une population de plus de 95% de DWNTs, comme nous l'avons déjà montré dans la section précédente.

Comme pour la deuxième séquence de tri, la quantité de matière initiale de nanotubes de carbone bruts dans la solution S1 doit être de 4 mg/mL pour pouvoir les trier plus d'une fois par notre méthode. De plus, il a fallu renouveler la première phase de tri en diamètre pour avoir assez de quantité de matière pour les deuxième et troisième phases de tri. L'analyse en MET demandant aussi de prélever une partie des couches à analyser, nous n'avons analysé en MET que les couches provenant de la dernière étape de tri. Les étapes précédentes du tri consistant à séparer nos nanotubes en diamètre sont réalisées de façon identique à celles décrites dans la section précédente.

À la fin de la troisième phase de tri en nature électronique, les tubes à essai centrifugés présentent une phase surnageante légèrement rosée et caractéristique de nanotubes semi-conducteurs. Cette couche est prélevée pour être analysée en METHR et ainsi avoir une statistique sur le diamètre et l'hélicité des tubes présents dans cette couche. Il est important de

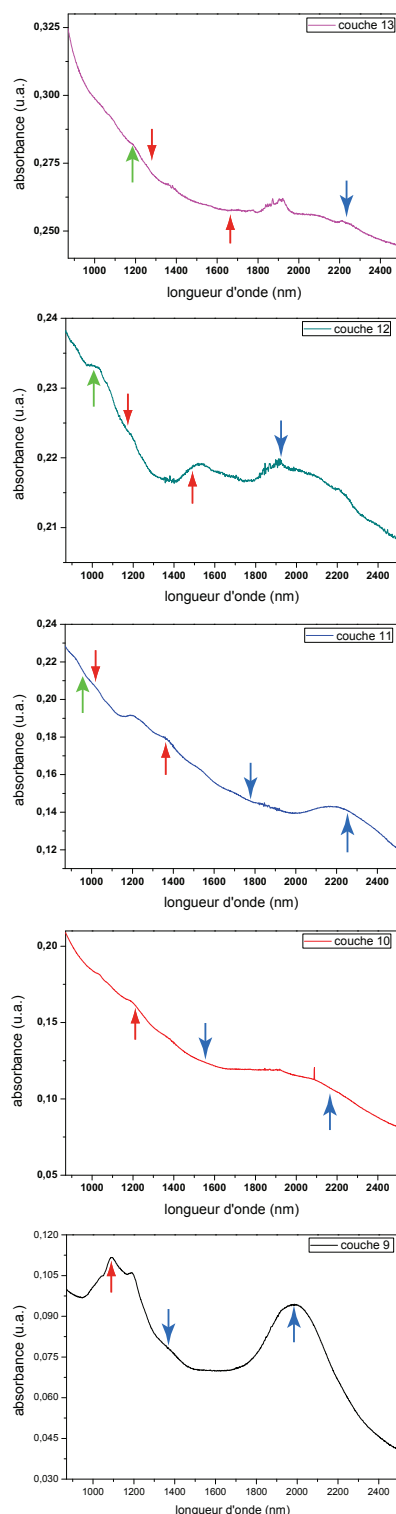


FIGURE 5.15 – (b) Spectres d'absorption de la couche 9 (bas) à la couche 13 (haut) à l'issue d'un deuxième tri en diamètre réalisé à partir de la couche 30 du premier tri en diamètre, pour une gamme de longueur d'onde allant de 870 nm à 2500 nm. Tous les spectres présentés ont été obtenus par analyse de films sur lame de verre. Les flèches de couleur verte, rouge et bleu correspondent aux transitions  $M_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $S_{11}$  des DWNTs de diamètre externe et interne moyen, respectivement. Les flèches orientées vers le haut sont relatives au tube externe alors que celles orientées vers le bas correspondent au tube interne.

préciser à ce stade que les nanotubes observés en METHR sont endommagés et entourés pour la plupart de surfactants ou de carbone amorphe car ils ont subi trois centrifugations de 12 h à 35000 tours par minutes et ont été en contact plusieurs fois avec les surfactants CS et SDS (voir la section 5.1). Malgré cela, nous avons réussi à mesurer les diamètres externes de DWNTs sur une soixantaine de tubes. La figure 5.16 présente les distributions en diamètre des SWNTs et en diamètre externe des DWNTs de la couche de tri en nature électronique. Cette couche est donc composée de 95% de DWNTs dont le diamètre externe moyen est égal à 2,9 nm. Le diamètre moyen est légèrement supérieur à celui de la couche 12 de la figure 5.14 et plus proche de la couche 13.

Sur les soixante nanotubes analysés en diamètre, nous avons pu déterminer la configuration structurale de 24 DWNTs grâce à notre méthode expérimentale de détermination structurale, exposée à la section 3.1. Après cette analyse structurale, 17 DWNTs sont de type semi-conducteur S@S et les 7 autres restants sont de type métallique (au moins un des tubes interne ou externe du DWNT est de nature métallique). Autrement dit, notre échantillon à la fin du troisième tri en nature électronique est composé d'environ 70% de DWNTs semi-conducteurs S@S et de 30% de DWNTs métalliques M. Cette proportion en DWNTs semi-conducteurs est bien plus importante que pour une distribution aléatoire de la nature électronique des DWNTs, où la proportion de DWNTs semi-conducteurs est alors égale à 4/9 soit 44,4% environ. Cette distribution aléatoire des DWNTs semi-conducteurs, que nous avons trouvée lors de l'analyse structurale des DWNTs non triés (voir au chapitre 3.3.1 la figure 3.24), a ainsi augmenté de plus de 50%, montrant ainsi que les DWNTs triés par nature électronique sont préférentiellement de type semi-conducteurs. Ce résultat est cohérent avec le choix et la proportion du surfactant SDS que nous avons utilisé.

La figure 5.17 nous présente la statistique en hélicité des DWNTs en considérant les deux paramètres que sont l'hélicité des tubes externes  $\theta_{ext}$  et l'écart d'hélicité  $\Delta\theta$  entre le tube interne et externe. Nous retrouvons comme au chapitre 3 les mêmes conclusions concernant la présence de configurations interdites pour les écarts d'hélicité nuls et supérieurs à  $25^\circ$ .

Le nombre de données analysées, bien que relativement peu élevé par rapport à celle de l'échantillon brut présenté au chapitre 3, révèle que 60% des DWNTs possèdent une configuration structurale favorisée comme définie précédemment. Cette statistique est moins prononcée que pour les DWNTs non triés du fait que les diamètres externes des DWNTs étudiés ici sont tous supérieurs à 2 nm, ce qui implique que les DWNTs tendent à se répartir sur tout l'ensemble des configurations structurales possibles, comme nous l'avons montré au chapitre 3.3.1. (figure 3.25).

Cette dernière séquence, composée de deux tris en diamètre et d'un tri en nature électronique, nous a donc permis d'obtenir 95% de DWNTs caractérisés par un diamètre moyen de 2,9 nm et dont 70% sont de type semi-conducteur S@S.

Pour obtenir un spectre d'absorption convenable de la couche de tri en nature électronique, nous avons changé un des modules du spectrophotomètre. En le remplaçant par un nouveau module appelé sphère d'intégration et permettant de prendre en compte la diffusion, nous voyons apparaître des pics dans le spectres d'absorption. La figure 5.18 montre une nette amélioration du spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique quand on utilise ce nouveau module. On pourra cependant remarquer que pour les hautes énergies ou grandes longueurs d'onde à partir de 2000 nm, le rapport signal sur bruit est assez faible.



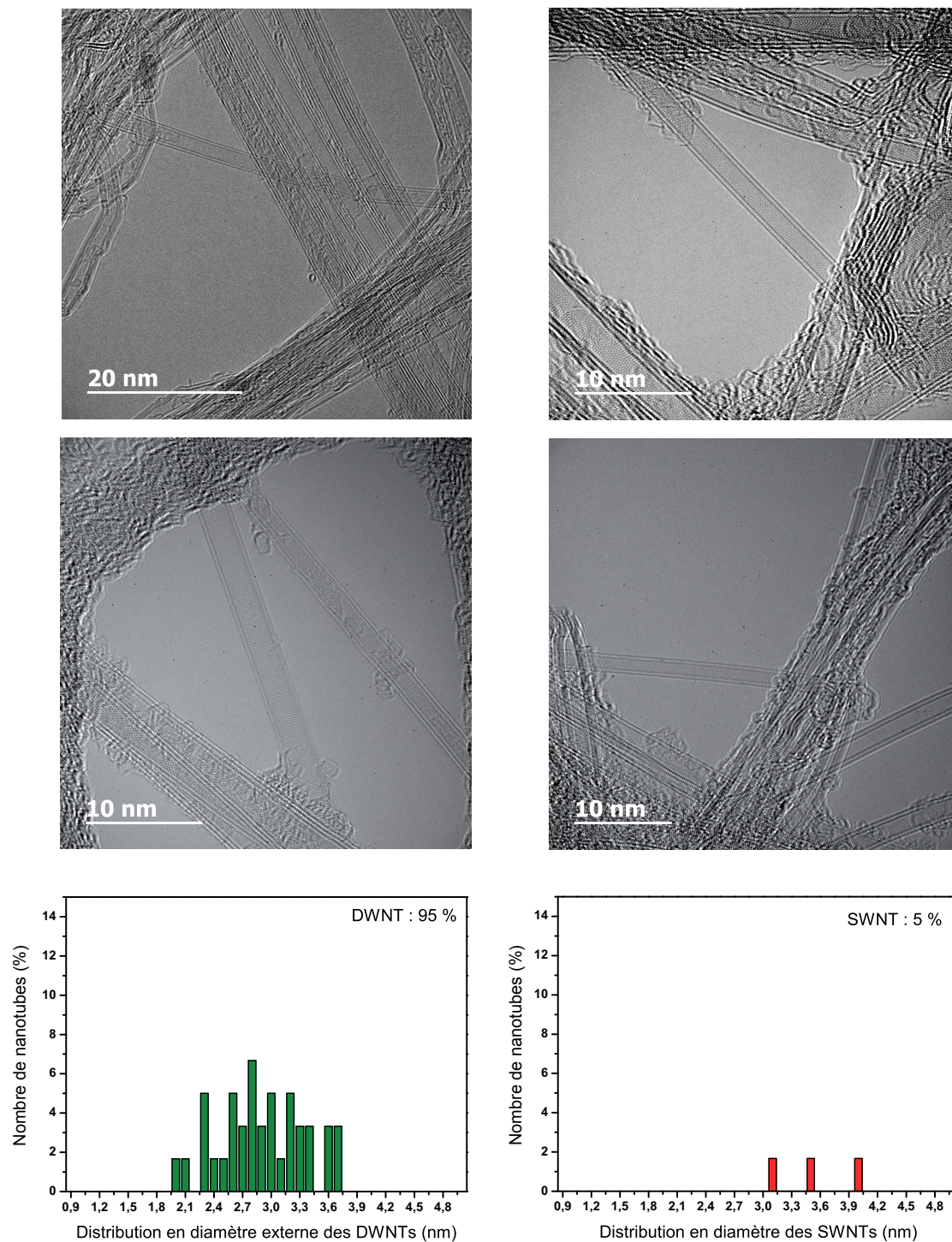


FIGURE 5.16 – Histogrammes présentant les distributions en diamètre (a) des DWNTs et (b) des SWNTs pour la couche prélevée à la troisième phase de tri en nature électronique.

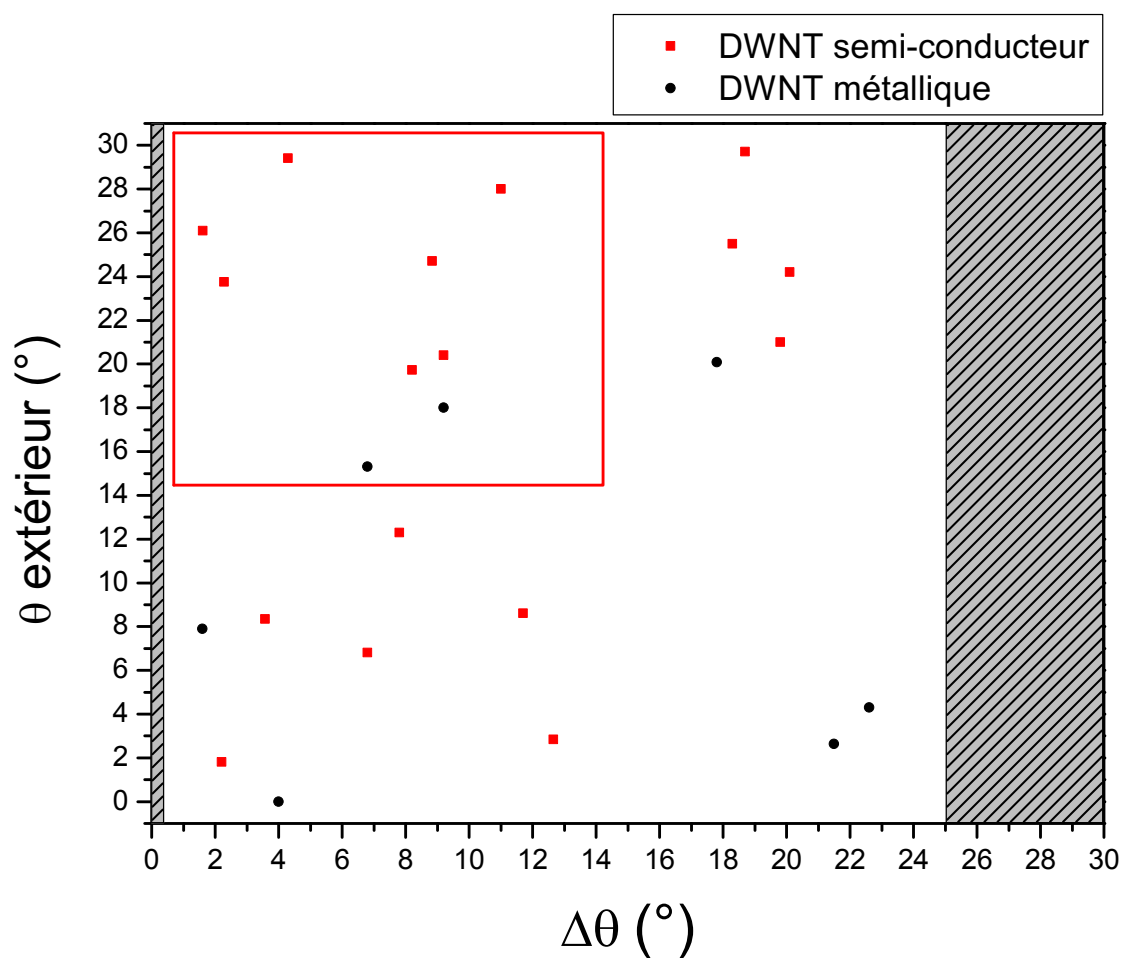


FIGURE 5.17 – Hélicités des tubes externes  $\theta_{\text{ext}}$  en fonction de l'écart d'hélicité entre le tube interne et externe  $\Delta\theta$ . Les points carré rouge correspondent aux DWNTs semi-conducteurs et les points ronds noirs représentent les DWNTs métalliques.

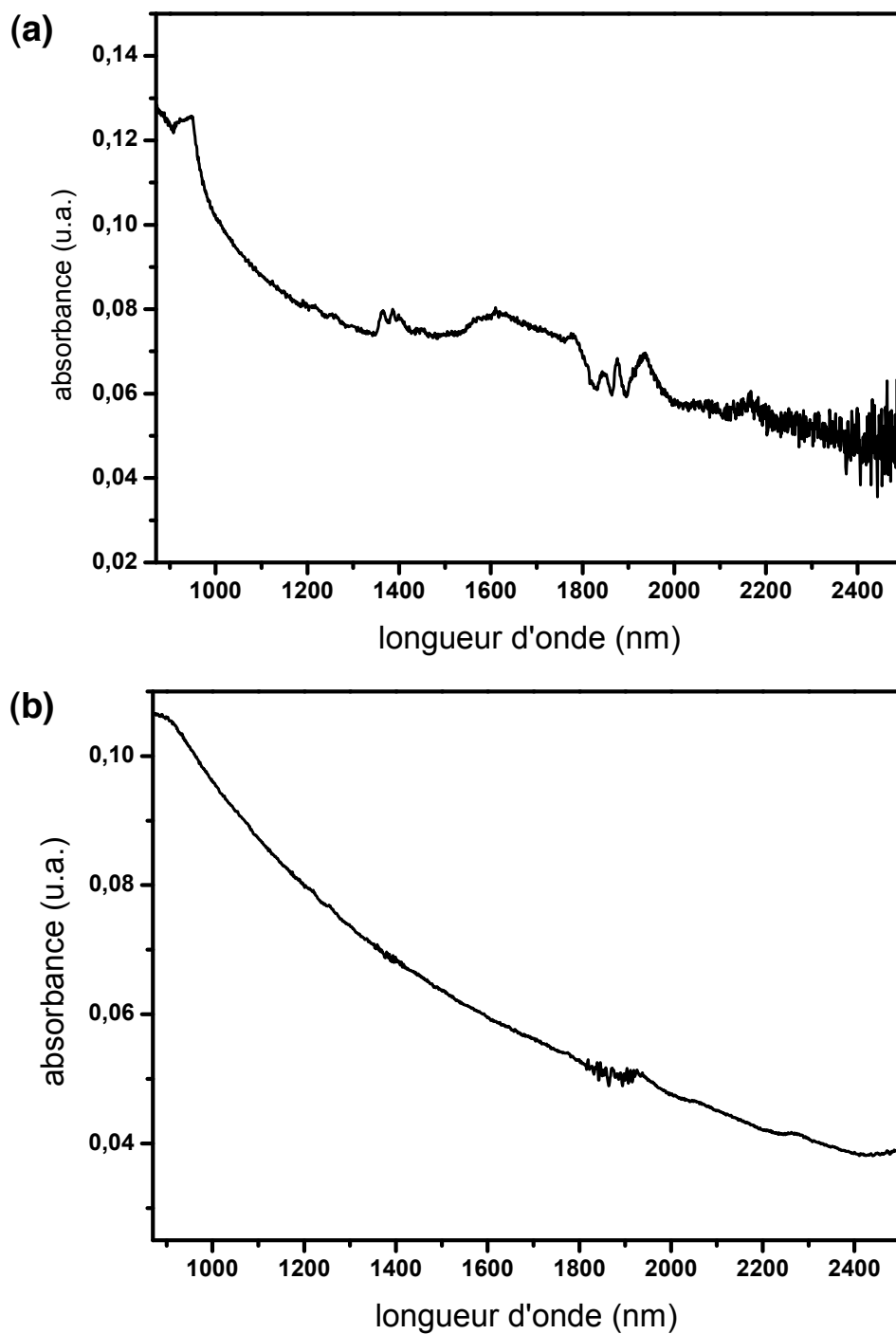


FIGURE 5.18 – Spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique (a) avec et (b) sans sphère d'intégration du spectrophotomètre.

De même que pour les précédentes analyses, nous avons corrélié la statistique en diamètre interne et externe des DWNTs avec l'absorption optique (voir figure 5.19). En considérant la statistique en diamètre des tubes externes, on remarque que les énergies de transition  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$  ne se recouvrent quasiment pas (voir figure 5.19 (b)). De plus, la majorité des pics d'absorption sont regroupés dans la zone caractéristique des transitions  $S_{22}$ , confirmant ainsi la forte proportion de DWNTs semi-conducteurs (70%) dans notre échantillon trié en nature électronique. Dans le cas des tubes internes, la statistique en diamètre révèle un recouvrement des énergies de transitions  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$ . Cependant, comme pour les tubes externes, la majorité des pics d'absorption sont situés dans les zones de transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  confirmant de nouveau la forte présence de nanotubes semi-conducteurs.

Pour aller plus loin, nous avons repéré sur le spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique, les différentes énergies de transitions relatives aux DWNTs que nous avons entièrement déterminés par la microscopie haute résolution. Autrement dit en prenant les valeurs précises des diamètres et des hélicités internes et externes de ces tubes, nous avons assigné à chaque tube interne et externe des DWNTs analysés ses transitions optiques  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$ . La figure 5.20 présente les différentes valeurs des transitions des DWNTs que nous avons pu analyser en nature électronique en différenciant les tubes internes (figure 5.20 (a)) des tubes externes (figure 5.20 (b)). Dans les deux cas, les valeurs d'énergie sont repérées sur le spectre d'absorption par des lignes verticales roses, noires ou rouges suivant que l'on considère les transitions optiques  $M_{11}$ ,  $S_{22}$  ou  $S_{11}$  respectivement. On remarque que pour les tubes internes les énergies de transitions  $M_{11}$  calculées sont situées entre 900 et 1100 nm mais mis à part deux énergies de transition à 930 nm et 950 nm qui correspondent à un pic d'absorption, aucune ne peut être assignée à des pics visibles dans le spectre d'absorption (figure 5.20 (a)). En revanche, quand on s'intéresse aux énergies de transition  $S_{22}$  et  $S_{11}$ , on remarque que les principaux pics d'absorption sont en réalité un enchevêtrement de ces transitions. Au-delà de 2000 nm, les pics du spectre d'absorption, qui présente un rapport signal/bruit plutôt faible, proviennent exclusivement des transitions optiques  $S_{11}$ .

Dans le cas des tubes externes, la très grande majorité des énergies de transition  $S_{22}$  calculées (zone grise dans la figure 5.20 (b)) sont situées dans une région où apparaissent les principaux pics d'absorption. Les transitions calculées  $M_{11}$  et  $S_{11}$  sont quant à elles situées à de plus faibles et plus fortes longueurs d'onde respectivement.

À travers cette analyse plus fine, permise grâce à notre méthode de détermination structurale des DWNTs, nous pouvons conclure que les principaux pics d'absorption visibles sur le spectre optique (dans la fenêtre en longueur d'onde 870 nm - 2500 nm) correspondent à une superposition des transitions optiques  $S_{11}$  et  $S_{22}$  des tubes internes et des transitions  $S_{22}$  des tubes externes.

### 5.5.1 Conclusions

À l'issue de la troisième séquence de tri en nature semi-conducteur de notre échantillon de départ, plusieurs conclusions peuvent être faites.

Tout d'abord, la statistique en diamètre des DWNTs triés montre une distribution des diamètres externes autour de 2,8 nm, relativement supérieure à la valeur visée autour 2,5 nm. Ceci s'explique par la difficulté à trier la bonne couche à l'issue d'un deuxième tri en diamètre. La statistique que nous obtenons correspond dans la deuxième séquence de tri à la distribution en diamètre externe de la couche 13 et non celle de la couche 12 (voir figure 5.14), comme cela

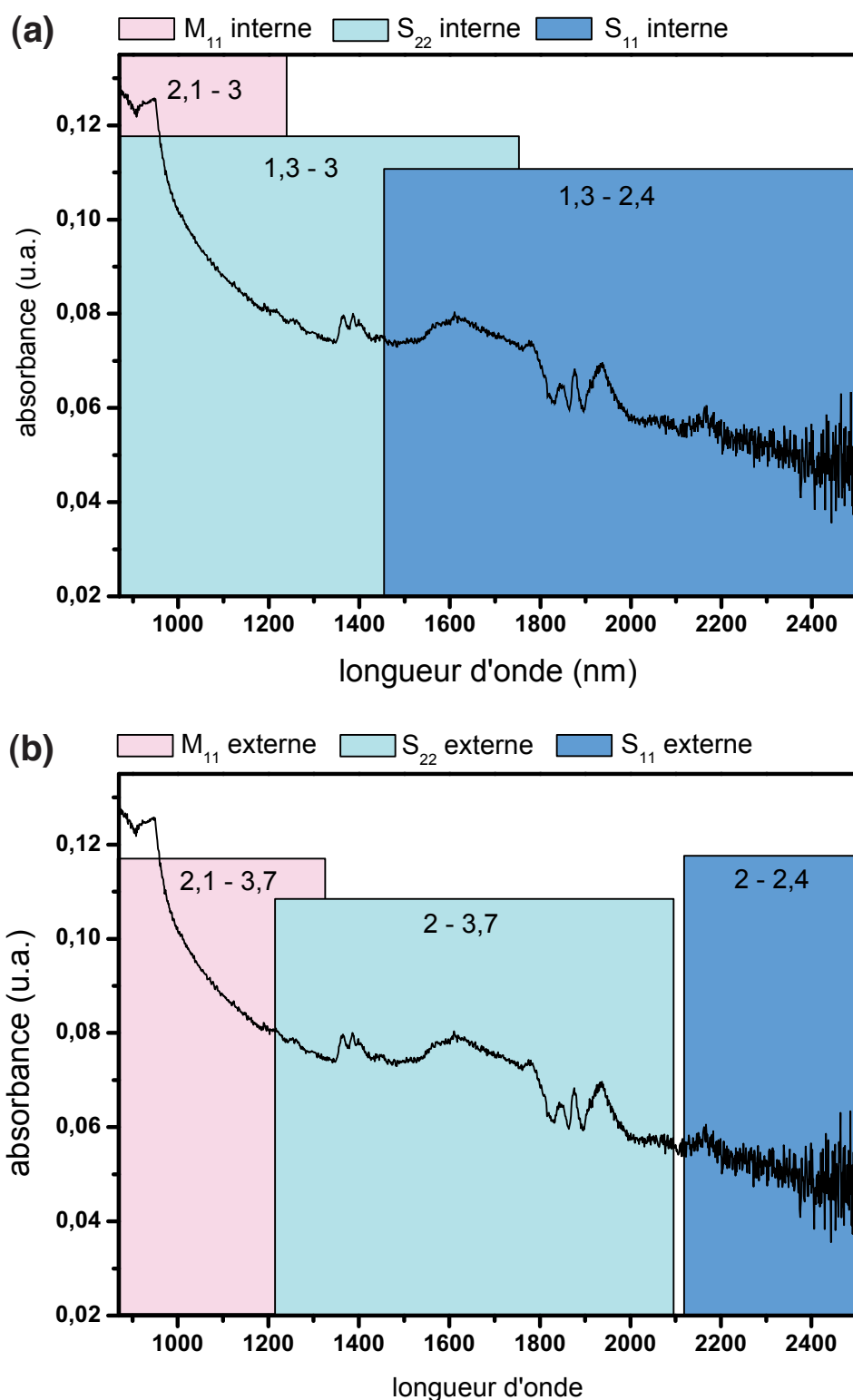


FIGURE 5.19 – (a) Spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique. On indique par un jeu de couleur les différents intervalles de transitions optiques relatives à la statistique en diamètre interne des DWNTs. (b) Spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique. On indique par un jeu de couleur les différents intervalles de transitions optiques relatives à la statistique en diamètre externe des DWNTs. Dans les deux cas, les diamètres correspondant aux transitions sont indiqués en nanomètre.

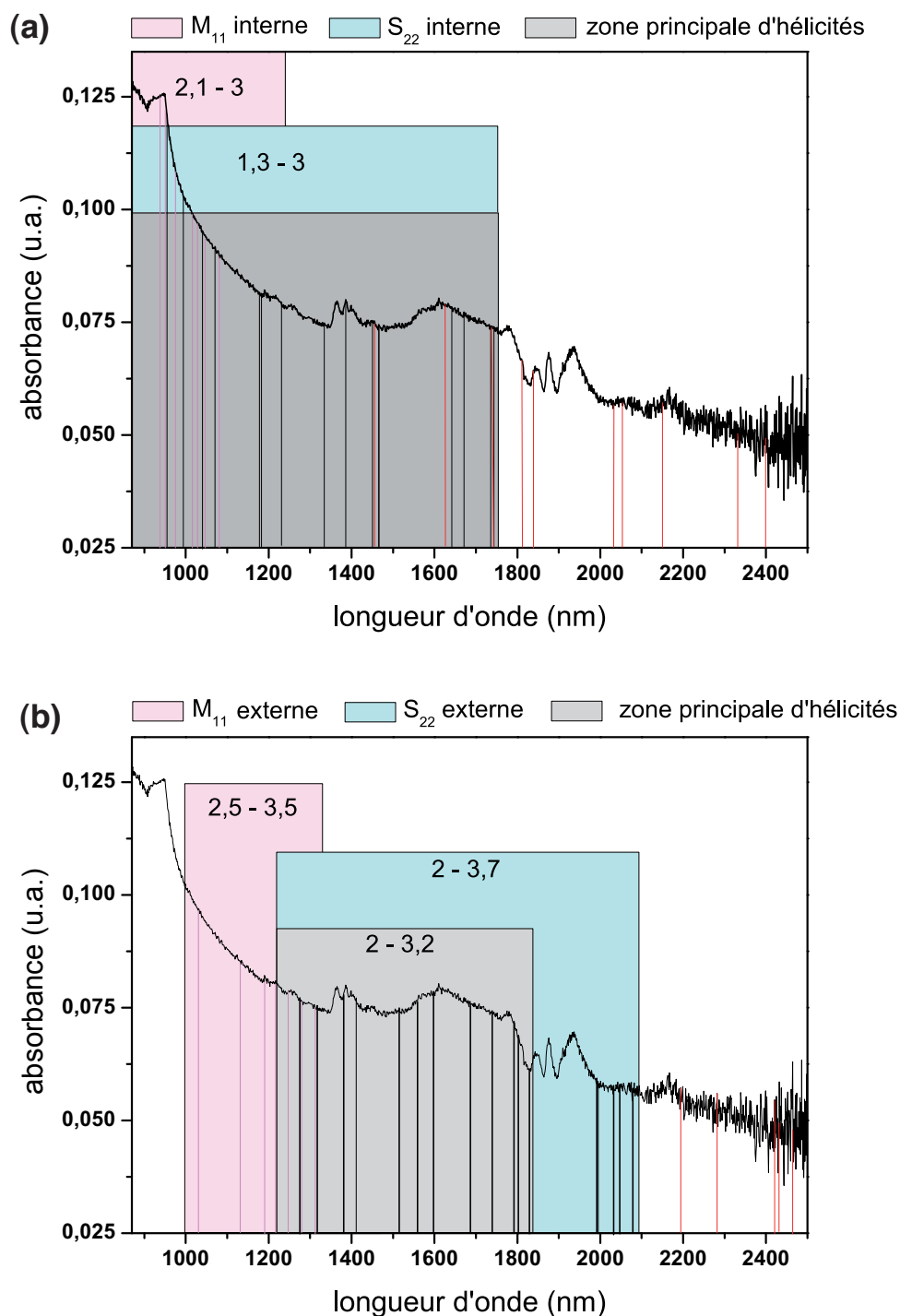


FIGURE 5.20 – (a) Spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique entre 870 nm et 2500 nm. On indique par des lignes verticales roses, noires et rouges les différentes valeurs des énergies de transitions  $M_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $S_{11}$  des tubes internes des DWNTs analysés en METHR. (b) Spectre d'absorption de la couche de tri en nature électronique entre 870 nm et 2500 nm. On indique par des lignes verticales roses, noires et rouges les différentes valeurs des énergies de transitions  $M_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $S_{11}$  des tubes externes des DWNTs analysés en METHR.

était prévu. Il est important de souligner que la durée minimum pour effectuer un tri en nature électronique comme nous l'avons défini est de deux semaines environ, ce qui a limité le nombre d'essais réalisables.

La double analyse en METHR et en absorption optique nous a permis de savoir que les principaux pics d'absorption à l'issue du tri en nature électronique correspondent essentiellement aux transitions optiques  $S_{22}$  des tubes externes et plus précisément à la superposition de ces transitions avec les transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  des tubes internes. Par ailleurs, les transitions  $M_{11}$  ne contribuent pas clairement à la présence de pics d'absorption. Ainsi, la statistique faite en METHR montrant une proportion de DWNTs semi-conducteurs S@S égale à 70%, est bien confirmée par l'analyse en absorption optique.

L'analyse des spectres d'absorption a permis de nous rendre compte que la plupart des transitions  $S_{11}$  des DWNTs étudiés ne sont pas visibles car la distribution en diamètre externe reste trop importante. On remarque par ailleurs une diffusion importante quand on se place à faible longueur d'onde (entre 870 nm et 1000 nm) et une faiblesse du signal pour les grandes longueurs d'ondes (entre 2000 nm et 2500 nm), ce qui gêne bien évidemment l'interprétation du spectre optique.

En comparant nos résultats à l'issue du troisième tri avec ceux de la littérature, nous pouvons faire plusieurs remarques. Les travaux de A. Green et al. [123], présente un tri DGU en nature semi-conducteur de DWNTs et obtiennent une proportion de 96% de DWNTs semi-conducteurs, ce qui est bien supérieur à notre résultat final. Cependant, aucune analyse MET n'a été réalisée pour vérifier cette statistique. De plus, les DWNTs étudiés ont des diamètres externes inférieurs à 2 nm, ce qui reste différent de notre statistique. Plus récemment, K. Moore et al. [195] ont réussi, à travers un tri en chromatographie, à obtenir 93% de DWNTs dont 90% sont de type semi-conducteur et 70% de type métallique. Même si les diamètres des DWNTs (inférieurs à 2 nm) ont pu cette fois-ci être analysés en MET, aucune caractérisation structurale complète n'a été mise en oeuvre pour déterminer la nature électronique d'une population de tubes triés.

Pour conclure, notre dernière séquence de tri a permis de différencier en diamètre et en nature électronique les nanotubes présents dans notre échantillon de départ pour obtenir une proportion de 95% de DWNTs dont 70% sont de type semi-conducteurs S@S. Même si la proportion de DWNTs semi-conducteurs est plus faible que celle trouvée dans la littérature, il est important de rappeler que ces résultats statistiques sont directement issus d'analyses faites en METHR, ce qui leur donne une plus grande légitimité. D'autre part, nos statistiques en diamètre externe à l'issue des différents tris montrent que les DWNTs possèdent de plus grands diamètres, supérieurs à 2 nm. La difficulté d'interprétation des spectres optiques est donc plus importante car les possibilités d'indexation des DWNTs augmentent et les transitions  $S_{11}$  qui sont les plus visibles n'apparaissent quasiment pas.



# Conclusion générale

Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone représentent un matériau phare de la recherche en Nanosciences. Leurs propriétés physiques, telles que la conductivité électrique, la résistance mécanique ou le transport, suscitent beaucoup d'intérêt de la part des chercheurs dans le domaine des nanomatériaux. De plus, leurs potentielles applications dans des secteurs aussi différents que la santé ou le multimédia ne cessent de se développer. Même si la plupart des études actuelles concernent les nanotubes de carbone mono paroi, il s'avère que ces derniers sont sensibles à leur environnement et peuvent être endommagés. Une stratégie pour préserver les propriétés intrinsèques de ce matériau est d'utiliser des nanotubes de carbone double parois, constitués de deux nanotubes de carbone mono paroi concentriques. En raison de leur structure coaxiale, les DWNTs sont mécaniquement, thermiquement et structurellement plus stables que les nanotubes de carbone mono paroi mais l'origine de ces propriétés n'est pas encore bien définie. Le couplage entre les tubes concentriques est considéré comme le principal facteur pilotant ces propriétés physiques et le DWNT, étant la forme la plus simplifiée des nanotubes de carbone de carbone multi parois, apparaît comme le candidat idéal pour étudier les interactions existantes entre deux parois.

Cette thèse, inscrite dans le contexte d'un projet régional C'Nano IdF, visant à étudier et exploiter les potentialités des tubes double parois, a pour objectif de comprendre l'interaction existante entre les deux parois et d'établir les corrélations entre la structure des DWNTs et leurs propriétés électroniques et optiques. Dans ce mémoire de thèse nous avons présenté notre contribution à ces recherches en proposant une étude structurale détaillée des nanotubes de carbone double parois. Ce travail, réalisé à travers trois approches différentes, permet de mieux comprendre la nature et les effets du couplage existant entre leur tube interne et leur tube externe d'un DWNT.

La première approche a consisté à identifier les configurations structurales possibles d'un DWNT et déterminer dans quelles conditions les caractéristiques d'un feuillet sont modifiées par la présence de l'autre. En utilisant la technique de microscopie électronique en transmission haute résolution et la simulation d'images, nous avons réussi à établir une méthode de caractérisation stable et sécurisée de la structure des tubes, qui permet d'assigner pour chaque tube un couple  $(d, \theta)$  converti en indices d'Hamada  $(n, m)$ , correspondant aux coefficients du vecteur d'enroulement et définissant entièrement le tube.

Pour cela, nous avons privilégié une approche en acHR-TEM (aberration corrected High Resolution Transmitting Electron Microscopy) qui nous permet d'obtenir des images haute résolution de DWNTs. À l'aide de simulations d'images, nous avons montré que le diamètre des tubes internes et externes peuvent être mesurés avec une précision de 0,05 nm à partir de l'espacement des franges extérieures. La détermination des hélicités est plus délicate car les images fournissent des images projetées des structures dominées par des figures de Moiré complexes.

Dans un premier temps, nous avons considéré la Transformée de Fourier de l'image qui fournit la figure de diffraction. Celle-ci présente plusieurs lignes parallèles, appelées "layer lines", qui définissent les sommets de deux hexagones correspondant chacun aux deux parois du DWNT sans réelle distinction possible. En appliquant la méthode développée par M.Kociak et al. [103], nous avons pu déterminer l'hélicité de chaque tube à partir de l'espacement entre les layer lines. En reportant ensuite les angles du couple d'hélicité trouvé ainsi que les diamètres du tube interne et externe sur un diagramme  $(d, \theta)$ - $(n, m)$ , on obtient aux intersections les solutions possibles pour l'indexation du DWNT. L'étape finale de caractérisation des DWNTs consiste à simuler les figures de diffraction et les images haute résolution pour ces différentes solutions et à les comparer aux données expérimentales. Le couple  $(n, m)$  retenu est celui pour lequel le meilleur ajustement est obtenu. Cette approche à partir d'images acHR-TEM permet d'étudier en outre les variations structurales locales comme l'espacement entre feuillets.

Nous avons ainsi obtenu différentes statistiques sur plusieurs paramètres structuraux. Ceci a permis de mettre en évidence plusieurs résultats intéressants sur les configurations structurales en hélicité des DWNTs qui ont pu être confrontés aux données de la littérature par un traitement des données sur les indexations de DWNTs. Nous avons ainsi conclu que quelle que soit la méthode de synthèse employée, les DWNTs possèdent une configuration structurale favorisée, caractérisée par des hélicités proches de  $30^\circ$  et un écart d'hélicité entre le tube interne et externe plutôt faible ( $\Delta\theta < 15^\circ$ ). De plus, nous avons déduit des statistiques en hélicité que les tubes interne et externe d'un DWNT ne peuvent avoir la même hélicité ainsi qu'une différence d'hélicité supérieure à  $25^\circ$ . Par ailleurs dans le cas de nos échantillons, les DWNTs de faibles diamètres ( $d_{ext} < 2$  nm) possèdent presque en totalité la configuration structurale privilégiée et sont en très grande partie de type semi-conducteur. Par ailleurs, l'observation au microscope électronique de DWNTs présentant leur paroi interne endommagée a permis d'apporter une nouvelle preuve du couplage intrinsèque entre le tube interne et externe dans un DWNT, l'effet d'irradiation du flux d'électrons dans le microscope n'étant pas à l'origine du phénomène.

Ces résultats expérimentaux, rapportant des éléments tangibles de l'existence d'un couplage entre les feuillets d'un DWNT, nous ont poussé à mieux comprendre la nature de cette interaction et comment celle-ci est pilotée. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude énergétique et structurale de DWNTs à travers des simulations numériques à l'échelle atomique, en prenant en compte l'interaction faible et longue portée de type van der Waals entre les deux parois des DWNTs.

Tout d'abord, nous avons traité le cas du graphène bicouche, correspondant à un DWNT sans courbure, afin de mieux comprendre le lien existant entre la rotation entre deux feuillets et la stabilité énergétique du système. Nous avons montré que les cas simulés présentant un angle de rotation d'un des feuillets autour de  $5^\circ$  ont un profil énergétique moins homogène que ceux présentant un angle de rotation plus élevé. De plus, de faibles angles de rotation entre feuillets impliquent une variation continue des énergies locales entre les zones d'empilements AA et AB alors que pour de plus grandes valeurs d'angles de rotation, cette variation d'énergie est brutale et discontinue.

À la suite de cette première approche, nous avons traité le cas de DWNTs choisis en fonction de la statistique en hélicité et en écart d'hélicité montrée dans le chapitre 3. Notre première démarche a été de réaliser une étude énergétique et une étude en distance entre atomes de carbone de parois différentes de DWNTs simulés. Ce travail nous a permis de savoir que les DWNTs observés expérimentalement et présentant de larges motifs de Moiré, sont caractérisés, d'un point de vue énergétique par deux populations d'atomes : les atomes contribuant à des empilements localement de type AA possèdent des énergies légèrement plus élevées que ceux

contribuant aux empilements localement de type AB. De plus ces configurations structurales favorisées de DWNTs, nous révèlent, à travers une cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi, que l'on passe d'un type d'empilement à un autre de façon lente et continue. En revanche, dans le cas des DWNTs caractérisés par un important écart d'hélicité ( $\Delta\theta > 25^\circ$ ) dont la configuration n'a jamais été observée, leur structure atomique révèle la présence de motifs de Moiré en forme de rosaces beaucoup plus complexes que dans le cas précédent. D'un point de vue énergétique, l'homogénéité des motifs contribue, dans les mêmes échelles d'énergie, à un seul type de population d'atomes. De plus, la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi pour ce type de DWNT nous révèle clairement que l'on passe d'un type d'empilement à un autre de façon totalement abrupte, caractéristique d'un état frustré. Par ailleurs, en étudiant la cartographie en distance C-C premiers voisins interparoi pour un DWNT caractérisé par un écart d'hélicité nulle ( $\Delta\theta = 0^\circ$ ) et dont la configuration n'a jamais été observée expérimentalement, on remarque cette même variation brutale d'empilements mais cette fois-ci le long de la circonférence du nanotube. Ceci suggère que le tube interne d'un DWNT de configuration structurale non observée possède moins de degrés de liberté qu'un DWNT observé expérimentalement.

Nous nous sommes ensuite intéressés à comprendre le comportement de DWNTs de configuration structurale interdite et favorisée, après une relaxation de type Monte Carlo. Les nanotubes de configuration structurale favorisée ne présentent pas de modifications de leur structure ce qui nous permet d'affirmer que ces structures sont stables énergétiquement. En revanche, en traitant le cas des DWNTs de configuration interdite de type  $\Delta\theta = 0^\circ$ , qui sont les cas les plus simples à étudier de par leur structure commensurable, on remarque clairement la signature d'un couplage interparoi qui a pour rôle de modifier la structure du tube interne, les modifications structurales du tube externe n'étant vraiment appréciables que pour de très hautes températures. Pour voir une évolution structurale du système dans des temps de calculs raisonnables, nous avons travaillé à de hautes températures pour atteindre plus rapidement un état d'énergie plus stable et diminué la distance interparoi pour exacerber les effets d'interaction. Les différents calculs de relaxation Monte Carlo nous ont ainsi permis de conclure que les DWNTs de configuration interdite caractérisés par un écart d'hélicité nul ne possèdent pas de structure stable et que seul le tube interne subit de réels changements de sa structure. En effet, pour que le système atteigne un état d'énergie plus stable, le tube interne tend à diminuer son diamètre et à augmenter son hélicité. Ces remarques sont directement reliées aux observations expérimentales de DWNTs dont le tube interne est endommagé et dont la paroi tend à s'éloigner du tube externe. De plus, en modifiant son hélicité, l'écart d'hélicité du DWNT de configuration structurale interdite devient non nul, ce qui lui permet d'adopter une configuration structurale favorisée. Cette conclusion est donc cohérente avec la statistique sur les configurations structurales des DWNTs observés par METHR.

Après avoir compris la nature et les effets du couplage à travers les analyses expérimentales en METHR et en simulation numérique, nous avons cherché dans une dernière étape à séparer les nanotubes présents dans nos échantillons par diamètre et caractère électronique afin de disposer de populations de tubes bien identifiés et en étudier ensuite les propriétés spectroscopiques, optiques et de transport. En mettant en oeuvre la technique de tri DGU, expliquée en détail au chapitre 5 et adaptée au cas des DWNTs, nous avons caractérisé des populations de DWNTs différenciées par nombre de parois, diamètre et nature électronique. Pour cela, nous avons choisi de corréler la technique de microscopie à l'absorption optique, nous permettant ainsi de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. À partir d'une statistique en nombre de parois et en diamètre des nanotubes de carbone, établies grâce aux mesures faites en MET, nous avons pu dans un premier temps assigner les pics d'absorption présents dans les spectres optiques à

différentes types de transitions optiques semi-conducteurs  $S_{11}$  et  $S_{22}$  et métalliques  $M_{11}$ . De plus, la deuxième séquence de tri en diamètre nous a permis d'augmenter la proportion de DWNTs dans nos échantillons en passant de 66% de DWNTs à plus de 95% de DWNTs. Enfin, notre dernière séquence de tri a permis de différencier en diamètre et en nature électronique les nanotubes présents dans notre échantillon de départ pour obtenir une proportion de 95% de DWNTs dont 70% sont de type semi-conducteurs S@S. La double analyse en METHR et en absorption optique, et c'est toute l'originalité de cette étude, nous a permis de savoir que les principaux pics d'absorption à l'issue du tri en nature électronique correspondent essentiellement aux transitions optiques  $S_{22}$  des tubes externes et plus précisément à la superposition de ces transitions avec les transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  des tubes internes, sans réelle contribution des transitions métalliques  $M_{11}$ .

En définitive, la mise en place d'une méthode robuste de détermination structurale des nanotubes de carbone présents dans nos échantillons a permis d'établir des statistiques intéressantes sur la structure des DWNTs et de déduire l'existence de configurations favorisée et interdite. Pilotée par la force de van der Waals, l'interaction entre les parois des DWNTs de différentes configurations structurales a pu être étudiée plus en détail. En partant d'une approche empirique et en observant l'évolution des structures via une relaxation de type Monte Carlo, nous avons pu conclure que les DWNTs présentant une configuration structurale interdite avec un écart d'hélicité nul modifient à la fois leur diamètre et leur hélicité pour adopter une configuration structurale que nous avons considérée comme favorisée. Ces résultats montrent clairement l'importance du couplage électronique interparoi comme pilote des propriétés structurales des DWNTs. En sachant cela, nous avons cherché à trier par nombre de parois, diamètre et nature électronique semi-conducteur, la large population de nanotubes de carbone présents dans nos échantillons bruts. La dernière séquence de tri en nature semi-conducteur nous permet d'obtenir une population de tubes très enrichie en DWNTs semi-conducteurs. Grâce à une approche fondée sur la corrélation entre une analyse en METHR et en absorption optique, nous pouvons être certains de notre statistique et assigner les pics d'absorption des couches de tri étudiées aux transitions optiques des DWNTs dont les diamètres et la nature électronique sont fournis par la technique de microscopie.

Si l'on réfléchit à la suite donnée à ces travaux de thèse, plusieurs idées peuvent venir à l'esprit.

Tout d'abord, il serait intéressant de confronter notre méthode de détermination structurale avec une étude en diffraction faite directement dans le microscope électronique en transmission sur des échantillons présentant des nanotubes dispersés. En travaillant avec un faisceau bien contrôlé, appelé communément "nanobeam", nous pourrions en une seule étape accéder aux hélicités et diamètres des nanotubes étudiés grâce aux informations contenues dans les lignes équatoriales et les layer lines de la figure de diffraction. Ce type d'étude est possible sur des tubes individuels [105, 73] mais reste difficile à réaliser sur des échantillons tels que ceux étudiés dans ce travail.

Par ailleurs, le METHR Jeol ARM 200 F corrigé des aberrations sphériques pourrait nous permettre de remonter au champs de contrainte dans le cas des DWNTs, à l'instar du travail fait sur les SWNTs par J. Warner et al. [163]. Cette démarche semble efficace pour comprendre plus finement les modifications dû aux contraintes dans la structure des tubes internes. Cela nécessiterait de bien séparer les informations contenues dans la transformée de Fourier pour décorréler les motifs de Moirés, complexes à interpréter dans le cas des DWNTs.

La statistique obtenue sur la structure des DWNTs, démontrant qu'il existe des configurations favorisées et interdites, fournit des renseignements précieux sur les éventuelles propriétés

de ce matériau. On peut se demander à partir de quel moment dans le processus a lieu ce déterminisme. Ainsi, une autre approche consisterait à étudier la formation de différentes structures directement lors de la croissance. Même s'il est impossible d'observer expérimentalement en temps réel la formation d'un nanotube de carbone, des simulations prenant en compte les différents paramètres inhérents à la synthèse par CVD pourrait permettre de mieux comprendre ce clivage entre structure favorisée et interdite dans le cas des DWNTs.

Il serait aussi intéressant de réfléchir à un modèle de simulation plus fin pour étudier les modifications structurales potentielles dans des systèmes incommensurables et dans des temps de calculs raisonnables. De même, il serait bien utile de calculer directement la structure électronique ou les propriétés de transports des DWNTs simulés dont les indexations proviennent de la statistique obtenue par METHR.

Concernant le tri de nanotubes de carbone non individuels, il serait utile de disposer de populations de nanotubes de plus faibles diamètres et présentant une répartition en diamètre plus resserrée, ne serait-ce que pour pouvoir mieux interpréter les études optiques en absorption. Il est important de rappeler que ce travail de thèse a ouvert une voie dans la corrélation entre MET et absorption optique et nous a permis d'étudier plus précisément la couche triée obtenue à l'issue de la troisième séquence de tri en nature semi-conducteur. En disposant de plus de temps que le temps imparti d'une thèse, l'idée serait de réaliser cette double analyse sur plusieurs couches de DWNTs triés en nature électronique, métallique ou semi-conducteur. Une méthode de tri améliorée, permettant d'obtenir une proportion importante de DWNTs semi-conducteurs et vérifiée grâce à une bonne corrélation entre analyse en MET et en absorption, fournirait d'excellents échantillons pour des études en transport et les applications qui en découleraient. Pour atteindre un taux de 90% de DWNTs S@S, comme cela apparaît dans la littérature, il faudrait réaliser plus de trois tris successifs à partir de notre type d'échantillon.

Enfin, la méthode de tri DGU, inspirée historiquement du travail réalisé par des chercheurs en biologie, pourrait être davantage améliorée mais surtout mieux contrôlée. En effet, dans le protocole expérimental que nous utilisons, les différentes proportions de surfactants comme de nanotubes sont toutes issues d'une démarche empirique. Même si les mécanismes chimiques généraux intervenant dans les étapes du tri DGU sont connus, il serait intelligent de comprendre plus finement chaque étape du processus. Grâce à un appui théorique plus poussé en chimie des solutions, le tri DGU permettrait une différenciation contrôlée des différentes populations de tubes et pourrait même être automatisé. Par ailleurs, d'autres méthodes de tri de nanotubes de carbone par nature électronique, utilisant les techniques de gels et de chromatographie, ont récemment montré leur efficacité.



# Bibliographie

- [1] S. IIJIMA : *Nature*, **354**, 56, 1991.
- [2] S. IIJIMA et T. ICHIHASHI : *Nature*, **363**, 603, 1993.
- [3] D.S. BETHUNE, C.H. KIANG, M.S. de VRIES, G. GORMAN, R. SAVOY, J. VASQUEZ et R. BEYERS. : *Nature*, **363**, 605, 1993.
- [4] W. DAVIS, R. SLAWSON et G. RIGBY : *Nature*, **171**, 756, 1953.
- [5] R. BACON : *J. Appl. Phys*, **31**, 283, 1960.
- [6] P. BERNIER et S. LEFRANT : *Le carbone dans tous ses états*. Gordon and Breach Publishers, Holland, 1997.
- [7] R. SAITO, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS : *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [8] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et P. AVOURIS : *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer, Berlin, 2001.
- [9] A. LOISEAU, P. LAUNOIS, P. PETIT, S. ROCHE et J.-P. SALVETAT : *Understanding Carbon Nanotubes*. Springer, Berlin, 2006.
- [10] A. JORIO, M.S. DRESSELHAUS et G. DRESSELHAUS : *Carbon Nanotubes*. Springer, Berlin, 2008.
- [11] N. HAMADA, S.I. SAWADA et A. OSHIYAMA : *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579, 1992.
- [12] C. JOURNET : *La production de nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 1998.
- [13] J.-C. CHARLIER et P. LAMBIN : *Phys. Rev. B*, **57**, R15037, 1998.
- [14] J.W. MINTMIRE et C.T. WHITE : *Phys. Rev. Lett*, **81**, 2506, 1998.
- [15] C.T. WHITE et J.W. MINTMIRE : *Nature*, **394**, 29, 1998.
- [16] H. KATAURA, Y. KUMAZAWA, Y. MANIWA, I. UMEZU, S. SUZUKI, Y. OHTSUKA et Y. ACHIBA : *Synth. Metals*, **103**, 2555, 1999.
- [17] J.-S. LAURET : *Étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2003.
- [18] S. REICH, C. THOMSEN et P. ORDEJÓN : *Phys. Rev. B*, **65**, 155411, 2002.
- [19] J.W.G. WILDÖER, L.C. VENEMA, A.G. RINZLER, R.E. SMALLEY et C. DEKKER : *Nature*, **391**, 59, 1998.
- [20] T.W. ODOM, H. Jin LIN, P. KIM et C.M. LIEBER : *Nature*, **391**, 62, 1998.
- [21] S. FRANK, P. PONCHARAL, Z. WANG et W. De HEER : *Science*, **280**, 1744, 1998.
- [22] W. LIANG, M. BOCKRATH, D. BOZOVIC, J. HAFNER, M. TINKHAM et H. PARK : *Nature*, **411**, 665, 2001.



- [23] D. MANN, A. JAVEY, J. KONG, Q. WANG et H. DAI : *Nano Lett.*, **3**, 1541, 2003.
- [24] B. WEI, R. VAJTAI et P. AJAYAN : *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1172, 2001.
- [25] Z. YAO, C. DEKKER et P. AVOURIS : *Top. Appl. Phys.*, **80**, 147, 2001.
- [26] P. KIM, L. SHI, A. MAJMDAR et P. MACEUEN : *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215502, 2001.
- [27] Z. HAN et A. FINA : *Progress in Polymer Science*, **36**, 914, 2011.
- [28] R. RUOFF, D. QIAN et W. LIU : *C. R. Physique*, **4**, 993, 2003.
- [29] C. SHEN, A.H. BROZENA et Y. WANG : *Nanoscale*, **3**, 503, 2010.
- [30] Y.A. KIM, K.-S. YANG, H. MURAMATSU, T. HAYASHI, M. ENDO et M. Terrones ans M.S. DRESSELHAUS : *Carbon Lett.*, **15**, 77, 2014.
- [31] T. SHIMADA, T. SUGAI, Y. OHNO, S. KISHIMOTO, T. MIZUTANI, H. YOSHIDA, T. OKAZAKI et H. SHINOHARA : *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2412, 2004.
- [32] S. WANG, X.L. LIANG, Q. CHEN, Z.Y. ZHANG et L.M. PENG : *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17361, 2005.
- [33] K. SEKO, J. KINOSHITA et Y. SAITO : *Jpn J. Appl. Phys.*, **44**, L743, 2005.
- [34] Y.W. SON, S. OH, J. IHM et S. FIELD : *Nanotechnology*, **16**, 125, 2005.
- [35] T. HIRAOKA, T. YAMADA, K. HATA, D.N. FUTABA, H. KURACHI, S. UEMURA, M. YUMURA et S. IJIMA : *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13338, 2006.
- [36] Y.A. KIM, M. KOJIMA, H. MURAMATSU, S. UMEMOTO, T. WATANABE, K. YOSHIDA, K. SATO, T. IKEDA, T. HAYASHI, M. ENDO, M. TERRONES et M.S. DRESSELHAUS : *Small*, **2**, 667, 2006.
- [37] W. KRÄTSCHMER, L.D. LAMB, K. FOSTIROPOULOS et D.R. HUFFMAN : *Nature*, **347**, 354, 1990.
- [38] T.W. EBBESEN et P.M. AJAYAN : *Nature*, **358**, 220, 1992.
- [39] C. JOURNET, W. MASER, P. BERNIER, A. LOISEAU, M. Lamy De La CHAPELLE, X. LIU, M. GOLDEN et J.FINK : *Nature*, **388**, 756, 1997.
- [40] S. FARHAT, M. Lamy De La CHAPELLE, A. LOISEAU, C. SCOTT, S. LEFRANT, C. JOURNET et P. BERNIER : *J. Chem. Phys.*, **115**, 6752, 2001.
- [41] J. HUTCHISON, N. KISELEV, E. KRINICHNAYA, A. KRESTININ, R. LOUFTY, A. MORAWSKY, V. MURADYAN, V. OBRAZTSOVA, J. SLOAN, S. TEREKHOV et D. ZAKHAROV : *Carbon*, **39**, 761, 2001.
- [42] Y. SAITO, T. NAKAHIRA et S. UEMURA : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 931, 2003.
- [43] B. HA, D.H. SHIN, J. PARK et C.J. LEE : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 430, 2008.
- [44] H.X QIU, Z.J. SHI, L.H. GUAN, L.P. YOU, M. GAO, S.L. ZHANG, J.S. QIU et Z.N. GU : *Carbon*, **44**, 516, 2006.
- [45] H. YOSHIDA, T. SUGAI et H. SHINOHARA : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19908, 2008.
- [46] B.W. SMITH, M. MONTHIOUX et D.E. LUZZI : *Nature*, **396**, 323, 1998.
- [47] S. BANDOW, M. TAKIZAWA, K. HIRAHARA, M. YUDASAKA et S. IJIMA : *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48, 2001.
- [48] B.W. SMITH, M. MONTHIOUX et D.E. LUZZI : *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31, 1999.
- [49] R. PFEIFFER, H. PETERLIK, H. KUZMANY, H. SHIOZAWA, A. GRUNEIS, T. PICHLER et H. KATAURA : *Phys. Status Solidi B*, **244**, 4097, 2007.

- [50] R. PFEIFFER, M. HOLZWEBER, H. PETERLIK, H. KUZMANY, Z. LIU, K. SUENAGA et H. KATAURA : *Nano Lett.*, **7**, 2428, 2007.
- [51] P. LAUNOIS, M. CHORRO, B. VERBERCK, P.A. ALBOUY, S. ROUZIERE, D. COLSON, A. FORGET, L. NOE, H. KATAURA, M. MONTHIOUX et J. CAMBEDOUZOU : *Carbon*, **48**, 89, 2010.
- [52] S. BANDOW, K. HIRAHARA, T. HIRAOKA, G. CHEN, P. EKLUND et S. IJIMA : *MRS Bull.*, **29**, 260, 2004.
- [53] K. HIRAHARA, K. SUENAGA, S. BANDOW, H. KATO, T. OKAZAKI, H. SHINOHARA et S. IJIMA : *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384, 2000.
- [54] H. DAI, A.G. RINZLER, P. NIKOLAEV, A. THESS, D.T. COLBERT et R.E. SMALLEY : *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471, 1996.
- [55] T.W. EBBESEN et T. TAKADA : *Carbon*, **33**, 973, 1995.
- [56] M. KOSAKA, T.W. EBBESEN, H. HIURA et K. TANIGAKI : *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 47, 1995.
- [57] J.-C. CHARLIER, T.W. EBBESEN et P. LAMBIN : *Phys. Rev. B*, **53**, 11108, 1996.
- [58] J.H. HAFNER, M.J. BRONIKOWSKI, B.R. AZAMIAN, P. NIKOLAEV, A.G. RINZLER, D.T. COLBERT, K.A. SMITH et R.E. SMALLEY : *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 195, 1998.
- [59] J.-F. COLOMER, L. HENRARD, E. FLAHAUT, G. Van TENDELOO, A. A. LUCAS et P. LAMBIN : *Nano Letters*, **3**, 685, 2003.
- [60] J.-F. COLOMER, L. HENRARD, P. LAUNOIS, G. Van TENDELOO, A. A. LUCAS et P. LAMBIN : *Chem. Comm.*, **32**, 2592, 2004.
- [61] M.R. MASCHMANN, A.D. FRANKLIN, P.B. AMAMA, D.N. ZAKHAROV, E.A. STACH, T.D. SANDS et T.S. FISHER : *Nanotechnology*, **17**, 3925, 2006.
- [62] T. HIRAOKA, T. KAWAKUBO, J. KIMURA, R. TANIGUCHI, A. OKAMOTO, T. OKAZAKI, T. SUGAI, Y. OZEKI, M. YOSHIKAWA et H. SHINOHARA : *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 679, 2003.
- [63] P. RAMESH, T. OKAZAKI, R. TANIGUCHI, J. KIMURA, T. SUGAI, K. SATO, Y. OZEKI et H. SHINOHARA : *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1141, 2005.
- [64] G.Q. NING, Y. LIU, F. WEI, Q. WEN et G.H. LUO : *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1969, 2007.
- [65] J. CUMINGS, W. MICKELSON et A. ZETTL : *Solid State Commun.*, **126**, 359, 2003.
- [66] Y.Y. ZHANG, J.M. GREGOIRE, R.B. van DOVER et A.J. HART : *J. Phys. Chem. C*, **114**, 6389, 2010.
- [67] D.N. FUTABA, J. GOTO, S. YASUDA, T. YAMADA, M. YUMURA et K. HATA : *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15992, 2009.
- [68] D.N. FUTABA, J. GOTO, S. YASUDA, T. YAMADA, M. YUMURA et K. HATA : *Adv. Mater.*, **21**, 4811, 2009.
- [69] Y.A. KIM, H. MURAMATSU, T. HAYASHI, M. ENDO, M. TERRONES et M.S. DRESSELHAUS : *Chem. Vapor Deposition*, **12**, 327, 2006.
- [70] Y.J. LI, K.L. WANG, J.Q. WEI, Z.Y. GU, Z.C. WANG, J.B. LUO et D.H. WU : *Carbon*, **43**, 31, 2005.
- [71] S. BENGUEDIAB, A. TOUNSI, M. ZIDOUR et A. SEMMAH : *Composites Part B : Engineering*, **57**, 21, 2014.

- [72] Y.A. KIM, H. MURAMATSU, T. HAYASHI, M. ENDO, M. TERRONES et M.S. DRESSELHAUS : *Chem. Phys. Lett.*, **398**, 87, 2004.
- [73] D. LEVSHOV, T.X. THAN, R. ARENAL, V.N. POPOV, R. PARRET, M. PAILLET, V. JOURDAIN, A.A. ZAHAB, T. MICHEL, Y.I. YUZYUK et J.-L. SAUVAJOL : *Nano Lett.*, **11**, 4800, 2011.
- [74] J.-C. CHARLIER et J.-P. MICHENAUD : *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1858, 1993.
- [75] S. OKADA et A. OSHIYAMA : *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 216801, 2003.
- [76] J.-C. CHARLIER, X. BLASE et S. ROCHE : *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 677, 2007.
- [77] S.D. LIANG : *Physica B : Condensed Matter*, **352**, 305, 2004.
- [78] M. KOCIK, K.SUENAGA, K. HIRAHARA, Y. SAITO, T. NAKAHIRA et S.IIJIMA : *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 155501, 2002.
- [79] J. LU, S. YIN, L.M. PENG, Z.Z. SUN et X.R. WANG : *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 052109, 2007.
- [80] R.H. BAUGHMAN, A.A. ZAKHIDOV et W.A. de HEER : *Science*, **297**, 787, 2002.
- [81] J. BAUR et E. SILVERMAN : *MRS Bulletin*, **32**, 328, 2007.
- [82] I.D. ROSCA et S.V. HOA : *Composites Science and Technology*, **71**, 95, 2011.
- [83] S. LU, W. XU, X. XUHAI, K. MA et X. WANG : *J. Alloys and Compounds*, **606**, 171, 2014.
- [84] J. MIYAMOTO, Y. HATTORI, D. NOGUCHI, H. TANAKA, T. OHBA, S. UTSUMI, H. KANO, Y.A. KIM, H. MURAMATSU, T. HAYASHI, M. ENDO et K. KANEKO : *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12636, 2006.
- [85] L.R. RADOVIC et F. RODRIGUEZ-REINOSOL : *Carbon materials in catalysis*. Marcel Dekker, New York, 1997.
- [86] M.C. ROMAN-MARTINEZ, D. CAZORLA-AMAROS, A. LINARES-SOLANO, C.S. De LECEA, H. YAMASHITA et M. ANPO : *Carbon*, **33**, 3, 1995.
- [87] W. LI, X. WANG, Z. CHEN, M. WAJE et Y. YAN : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15353, 2006.
- [88] Q.M. HUDSPETH, K.P. NAGLE, Y.P. ZHAO, T. KARABACAK, C.V. NGUYEN, M. MEYYAPPAN, G.C. WANG et T.M. LU : *Surf. Sci.*, **515**, 453, 2002.
- [89] H. NISHIJIMA, S. KAMO, S. AKITA, Y. NAKAYAMA, K.I. HOHMURA, S.H. YOSHIMURA et K. TAKEYASU : *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 4061, 1999.
- [90] Q. YE, A.M. CASSEL, H.LIU, K.J. CHAO, J. HAN et M. MEYYAPPAN : *Nano Lett.*, **4**, 1301, 2004.
- [91] S. KUWAHARA, S. AKITA, M. SHRAKIHARA, T. SUGAI, Y. NAKAYAMA et H. SHINOHARA : *Chem. Phys. Lett.*, **429**, 581, 2006.
- [92] W.A. de HEER, A. CHÂTELAIN et D. UGARTE : *Science*, **270**, 1179, 1995.
- [93] J.M. BONARD, M. CROCI, C. KLINKE, R. KURT, O. NOURY et N. WEISS : *Carbon*, **40**, 1715, 2002.
- [94] J.M. BONARD, J.P. SALVETAT, T. STÖCKLI, W.A. de HEER, L. FORRO et A. CHÂTELAIN : *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 918, 1998.
- [95] G. ZHANG, P. QI, X. WANG, Y. LU, X. LI, R. TU, S. BANGSARUNTIP, D. MANN, L.ZHANG et H. DAI : *Science*, **314**, 974, 2006.
- [96] J. KNOCH, T. GRAP et M. MÜLLER : *Proceedings of 2013 IFIP/IEEE 21st International Conference on Very Large Scale Integration (VLSI-SoC)*.

- [97] C.B. WINKELMANN, I. IONICA, X. CHEVALIER, G. ROYAL, C. BUCHER et V. BOUCHIAT : *Nano Lett.*, **7**, 1454, 2007.
- [98] M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et A. JORIO : *J. Phys. Chem. C*, **111**, 17887, 2007.
- [99] M.J. O'CONNELL, S.M. BACHILO, C.B. HUFFMAN, V.C. MOORE, M.S. STRANO, E.H. HAROZ, K.L. RIALON, P.J. BOUL, W.H. NOON, C. KITTRELL, J. MA, R.H. HAUGE, R.B. WEISMAN et R.E. SMALLEY : *Science*, **297**, 593, 2002.
- [100] J. LEFEBVRE, Y. HOMMA et P. FINNIE : *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 217401, 2003.
- [101] C. COLLIEX : *La microscopie électronique*. PUF, Paris, 1996.
- [102] P. LAMBIN, V. MEUNIER, L. HENRARD et A. A. LUCAS : *Carbon*, **38**, 1713, 2000.
- [103] M. KOCIAK, K. HIRAHARA, K. SUENAGA et S. IIJIMA : *Eur. Phys. J. B*, **32**, 457, 2003.
- [104] J. C. MEYER, M. PAILLET, G. S. DUESBERG et S. ROTH : *Ultramicroscopy*, **106**, 176, 2006.
- [105] K. HIRAHARA, M. KOCIAK, S. BANDOW, T. NAKAHIRA, K. ITOH, Y. SAITO et S. IIJIMA : *Phys. Rev. B*, **73**, 195420, 2006.
- [106] H. DENIZ, A. DERBAKOVA et L.-C. QIN : *Ultramicroscopy*, **111**, 66, 2010.
- [107] K. LIU, C. JIN, X. HONG, J. KIM, A. ZETTL, E. WANG et F. WANG : *Nat. Phys.*, **10**, 737, 2014.
- [108] C.E. GIUSCA, Y. TISON, V. STOLOJAN, E. BOROWIAK-PALEN et S.R.P. SILVA : *Nano Lett.*, **7**, 1232, 2007.
- [109] Y. TISON, C.E. GIUSCA, J. SLOAN et S.R.P. SILVA : *ACS Nano*, **2**, 2113, 2008.
- [110] L.C. VENEAM, V. MEUNIER, P. LAMBIN et C. DEKKER : *Phys. Rev. B*, **61**, 2991, 2000.
- [111] K.-H. AHN, Y.-H. KIM, J. WIERSIG et K.J. CHANG : *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 026601, 2003.
- [112] M. KALBÁČ, L. KAVAN, S. GORANTLA, T. GEMMING et L. DUNSCH : *Chemistry A*, **17**, 9806, 2010.
- [113] O. JOST, A.A. GORBUNOV, W. POMPE, T. PICHLER, R. FRIEDLEIN, M. KNUPFER, M. REIBOLD, H.-D. BAUER, L. DUNSCH, M.S. GOLDEN et J. FINK : *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2217, 1999.
- [114] F. VIALLA, C. ROQUELET, B. LANGLOIS, G. DELPORT, S. Morim SANTOS, E. DELEPORTE, P. ROUSSIGNOL, C. DELALANDE, C. VOISIN et J.-S. LAURET : *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 137402, 2013.
- [115] J.P. CASEY, S.M. BACHILO et R.B. WEISMAN : *J. Mater. Chem.*, **18**, 1510, 2008.
- [116] A. JORIO, R. SAITO, J.H. HAFNER, C.M. LIEBER, M. HUNTER, T. MCCLURE, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS : *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 1118, 2001.
- [117] M.A. PIMENTA, A. JORIO, S.D.M. BROWN, A.G. Souza FILHO, G. DRESSELHAUS, J.H. HAFNER, C.M. LIEBER, R. SAITO et M.S. DRESSELHAUS : *Phys. Rev. B*, **64**, 041401(R), 2001.
- [118] S.D.M. BROWN, P. CORIO, A. MARUCCI, M.A. PIMENTA, M.S. DRESSELHAUS et G. DRESSELHAUS : *Phys. Rev. B*, **61**, 7734, 2000.
- [119] A.G. Souza FILHO, A. JORIO, A.K. SWAN, M.S. ÜNLÜ, B.B. GOLDBERG, R. SAITO, J.H. HAFNER, C.M. LIEBER, M.A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS : *Phys. Rev. B*, **65**, 085417, 2002.

- [120] V.W. BRAR, G.G. SAMSONIDZE, M.S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, R. SAITO, A.K. SWAN, M.S. ÜNLÜ, B.B. GOLDBERG, A.G. Souza FILHO et A. JORIO : *Phys. Rev. B*, **66**, 155418, 2002.
- [121] P. CORIO, S.D.M. BROWN, A. MARUCCI, M.A. PIMENTA, K. KNEIPP, G. DRESSELHAUS et M.S. DRESSELHAUS : *Phys. Rev. B*, **61**, 13202, 2000.
- [122] L. ALVAREZ, A. RIGHI, S. ROLS, E. ANGLARET, J.L. SAUVAJOL, E. MUÑOZ, W.K. MASER, A.M. BENITO, M.T. MARTÍNEZ et G. F. de la FUENTE : *Phys. Rev. B*, **63**, 153401, 2001.
- [123] A.A. GREEN et M.C. HERSAM : *ACS Nano*, **5**, 1459, 2011.
- [124] S. Datta et AL. : *Phys. Rev. B*, **84**, 1, 2011.
- [125] N. KAROUSIS, N. TAGMATARCHIS et D. TASIS : *Chem. Rev.*, **110**, 5366, 2010.
- [126] J. CABANA et R. MARTEL : *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2244, 2007.
- [127] P.H. Tan et AL. : *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 137402, 2007.
- [128] D. Bouilly et AL. : *ACS Nano*, **5**, 4927, 2011.
- [129] S. YANG, A.N. PARKS, S.A. SABA, P.L. FERGUSON et J. LIU : *Nano Letters*, **11**, 4405, 2011.
- [130] T. OKAZAKI, S. BANDOW, G. TAMURA, Y. FUJITA, K. IAKOUBOVSKII, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. SAITO, K. SUENAGA et S. IJIMA : *Phys. Rev. B*, **74**, 153404, 2006.
- [131] D.A. TSYBOULSKI, Y. HOU, N. FAKHRI, S. GHOSH, R. ZHANG, S.M. BACHILO, M. PASQUALI, L. CHEN, J. LIU et R.B. WEISMAN : *Nano Letters*, **9**, 3282, 2009.
- [132] F. YANG, X. WANG, D. ZHANG, J. YANG, Z. XU, J. WEI, J.-Q. WANG, Z. XU, F. PENG, X. LI, R. LI, Y. LI, M. LI, X. BAI, F. DING et Y. LI : *Nature*, **510**, 522, 2014.
- [133] E.J.G. SANTOS, J.K. NORSKOV, A.R. HARUTYUNYAN et F. ABID-PERDERSEN : *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 2232, 2015.
- [134] Y. CHEN, Z. SHEN, Z. XU, Y. HU, H. XU, S. WANG, X. GUO, Y. ZHANG, L. PENG, F. DING, Z. LIU et J. ZHANG : *Nature Com.*, **4**, 2230, 2013.
- [135] T. Yamada et AL. : *Nat. Nanotech.*, **2**, 131, 2006.
- [136] R. FLEURIER, J.-S. LAURET et E. FLAHAUT : *Phys. Stat. Solid. B*, **246**, 2675, 2009.
- [137] R. Fleurier et AL. : *Adv. Func. Mat.*, **14**, 2219, 2009.
- [138] E. FLAHAUT, A. PEIGNEY, C. LAURENT et A. ROUSSET : *J. Mater. Chem.*, **10**, 249, 2000.
- [139] E. FLAHAUT, E. BACSA, A. PEIGNEY et C. LAURENT : *Chem. Comm.*, **12**, 1442, 2003.
- [140] A. JAVEY, J. GUO, Q. WANG, M. LUNDSTROM et H. DAI : *Nature*, **424**, 654, 2003.
- [141] K. MOSHAMMER, F. HENNRICH et M. KAPPES : *Nano Res.*, **2**, 599, 2009.
- [142] H. LIU, D. NISHIDE, T. TANAKA et H. KATAURA : *Nat. Comm.*, **2**, 309, 2011.
- [143] K. TVRDY, R.M. JAIN, R. HAN, A.J. HILMER, T.P. MCNICHOLAS et M.S. STRANO : *ACS Nano*, **7**, 1779, 2013.
- [144] K.E. MOORE, M. PFOHL, F. HENNRICH, V.S.K. CHAKRADHANULA, C. KUEBEL, M. KAPPES, J.G. SHAPTER, R. KRUPKE et B.S. FLAVEL : *ACS Nano*, **8**, 6756, 2014.
- [145] T. TANAKA, H. JIN, Y. MIYATA et H. KATAURA : *Appl. Phys. Express*, **1**, 1140011, 2008.
- [146] T. TANAKA, H. JIN, Y. MIYATA, S. FUJII, H. SUGA, Y. NAITOH, T. MINARI, T. MIYADERA, K. TSUKAGOSHI et H. KATAURA : *Nano. Lett.*, **9**, 1497, 2009.
- [147] T. TANAKA, H. JIN, Y. MIYATA, S. FUJII, D. NISHIDE et H. KATAURA : *Phys. Status Solidi B*, **246**, 2490, 2009.

- [148] S. MESGARI, Y.F. POON, L.Y. YAN, Y. CHEN, L.S. LOO, Y.X. THONG et M.B. CHAN-PARK : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10266, 2012.
- [149] M.S. ARNOLD, S.I. STUPP et M.C. HERSAM : *Nano. Lett.*, **5**, 713, 2005.
- [150] M.J. O'CONNELL, S.M. BACHILO, C.B. HUFFMAN, V.C. MOORE, M.S. STRANO, E.H. HAROZ, K.L. RIALON, P.J. BOUL, W.H. NOON, C. KITTRELL, J. MA, R.H. HAUGE, R.B. WEISMAN et R.E. SMALLEY : *Science*, **297**, 593, 2002.
- [151] J.M. GRAHAM : *Biological Centrifugation*. BIOS Scientific, Milton Park, 2001.
- [152] N.G. Anderson et AL. : *Anal. Biochem.*, **32**, 460, 1969.
- [153] M.S. ARNOLD, A.A. GREEN, J. F.F HULVAT, S.I. STUPP et M.C. HERSAM : *Nat. Nano.*, **1**, 60, 2006.
- [154] A.A. GREEN et M.C. HERSAM : *Nat. Nanotech.*, **4**, 64, 2009.
- [155] P. STADELMANN : *Ultramicroscopy*, **21**, 131, 1987.
- [156] J.M. COWLEY et A.F. MOODIE : *Proc. Phys. Soc.*, page 486, 1957.
- [157] C.W. LAM et J.T. James et AL. : *Toxicological Sciences*, **77**, 126, 2003.
- [158] D.B. Warheit et AL. : *Toxicological Sciences*, **77**, 117, 2003.
- [159] S. AMELINCKX, A. LUCAS et P. LAMBIN : *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1471, 1999.
- [160] Z. LIU et L.-C. QIN : *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 75, 2005.
- [161] H. ZHU, K. SUENAGA, A. HASHIMOTO, K. URITA et S. IJIMA : *Chem. Phys. Lett.*, **412**, 116, 2005.
- [162] H. JIANG, D.P. BROWN, A.G. NASIBULIN et E.I. KAUPPINEN : *Phys. Rev. B*, **74**, 035427, 2006.
- [163] J.H. WARNER, N.P. YOUNG, A.I. KIRKLAND et G.D. BRIGGS : *Nature Materials*, **10**, 958, 2011.
- [164] K. SCHOUTEDEN, A. VOLODIN, Z. LI et C. Van HAESSENDONCK : *Carbon*, **61**, 379, 2013.
- [165] A. GEIM et I. GRIGORIEVA : *Nature*, **499**, 419, 2013.
- [166] S.M. KOZLOV, F. VINES et A. GORLING : *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7360, 2012.
- [167] J. Antony S. GRIMME, S. EHRLICH et H. KRIEG : *J. Chem. Phys.*, **132**, 154104, 2010.
- [168] S. GRIMME : *J. Comput. Chem.*, **25**, 1463, 2012.
- [169] F. MITTENDORFER, A. GARHOFER, J. REDINGER, J. KLIMES, J. HARL et G. KRESSE : *Phys. Rev. B*, **84**, 201401, 2011.
- [170] T. OLSEN, J. YAN, J.J. MORTENSEN et K.S. THYGESEN : *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 156401, 2011.
- [171] D.G. PETTIFOR et I.I. OLEYNIK : *Prog. Mater. Sci.*, **49**, 285, 2004.
- [172] G.D. LEE, C.Z. WANG, E. YOON, N.-M. HWANG, D.-Y. KIMAND et K.M. HO : *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 205201, 2005.
- [173] C.H. XU, C.Z. WANG, C.T. CHAN et K.M. HO : *J. Phys. Cond. Matter*, **25**, 445010, 1992.
- [174] H. AMARA, J.M. ROUSSEL, C. BICHARA, J.-P. GASPARD et F. DUCASTELLE : *Phys. Rev. B*, **79**, 014109, 2009.
- [175] B. DIU, C. GUTHMANN, D. LEDERER et B. ROULET : *Physique Statistique*. Hermann, Paris, 2001.
- [176] T. GOULD, S. LEBÈGUE et J.F. DOBSON : *J. Phys. Cond. Matter*, **25**, 445010, 2013.

- [177] M. BIROWSKA, K. MILOWSKA et J.A. MAJEWSKI : *Acta Physica Polonica A*, **120**, 845, 2011.
- [178] F.H. STILLINGER et T.A. WEBER : *Phys. Rev. B*, **31**, 5262, 1985.
- [179] J. TERSOFF : *Phys. Rev. B*, **37**, 6991, 1988.
- [180] D.G. PETTIFOR et I.I. OLEINIK : *Phys. Rev. B*, **59**, 8487, 1999.
- [181] D.G. PETTIFOR et I.I. OLEINIK : *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4124, 2000.
- [182] N.A. MARKS : *Phys. Rev. B*, **63**, 035401, 2000.
- [183] N.A. MARKS, N.C. COOPER, D.R. MCKENZIE, D.G. MCCULLOCH, P. BATH et S.P. RUSSO : *Phys. Rev. B*, **65**, 075411, 2002.
- [184] D.W. BRENNER : *Phys. Rev. B*, **42**, 9458, 1990.
- [185] S.J. STUART, A.B. TUTEIN et J.A. HARRISON : *J. Chem. Phys.*, **112**, 6472, 2000.
- [186] J.H. LOS et AL. : *Phys. Rev. B*, **72**, 214102, 2005.
- [187] A.N. KOLMOGOROV et V. H. CRESPI : *Phys. Rev. B*, **71**, 235415, 2005.
- [188] J.C. CHARLIER, A. De VITA, X. BLASE et R. CAR : *Science*, **275**, 647, 1997.
- [189] J. GAVILLET : *Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2001.
- [190] M. KOSHIO, P. MOON et Y.-W. SON : *Phys. Rev. B*, **91**, 035405, 2015.
- [191] A. HASHIMOTO, K. SUENAGA, K. URITA, T. SHIMADA, T. SUGAI, S. BANDOW, H. SHINOHARA et S. IJIMA : *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 045504, 2005.
- [192] G. Trambly de LAISSARDIÈRE, D. MAYOU et L. MAGAUD : *Nano Letters*, **10**, 804, 2010.
- [193] D. LEVSHOV, M. V. AVRAMENKO, X.-T. THAN, T. MICHEL, R. ARENAL, M. PAILLET, D. V. RYBKOVSKIY, A. V. OSADCHY, S. B. ROCHAL, Y. I. YUZYUK et J.-L. SAUVAJOL : *Journal of Nanophotonics*, **10**, 103599, 2015.
- [194] M.C. HERSAM : *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 387, 2008.
- [195] K.E. MOORE, M. PFOHL, D. D. TUNE, F. HENNRICH, S. DEHM, V.S.K. CHAKRADHANULA, C. KUBEL, R. KRUPKE et B.S. FLAVEL : *ACS Nano*, **9**, 3849, 2015.
- [196] Y. BATTIE, O. DUCLOUX, P. THOBOIS, N. DORVAL, J.-S. LAURET, B. ATTAL-TRÉTOU et A. LOISEAU : *Carbon*, **49**, 3544, 2011.
- [197] K. Liu et AL. : *Nature Nano*, **7**, 325, 2012.